

Yannick Jännsch

Elektrochemische
CO₂-Reduktion durch
gepulste Elektrolyse:
Entwicklung und Optimierung
eines Ethen-selektiven,
langzeitstabilen und
skalierbaren Prozesses

Elektrochemische CO₂-Reduktion durch gepulste Elektrolyse: Entwicklung und Optimierung eines Ethen-selektiven, langzeitstabilen und skalierbaren Prozesses

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Yannick Jännsch, M. Sc.

aus

Köln

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. habil. Maximilian Fleischer

Tag der mündlichen Prüfung: 02. August 2022

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2022

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 18

Yannick Jännsch

**Elektrochemische CO₂-Reduktion durch
gepulste Elektrolyse: Entwicklung und
Optimierung eines Ethen-selektiven,
langzeitstabilen und skalierbaren Prozesses**

Shaker Verlag
Düren 2022

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2022

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8770-3

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Die Speicherung von vor allem im Sommer vorhandener Überschussenergie ist essentiell, um den Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtenergieverbrauch in Deutschland erhöhen und die CO₂-Emissionen senken zu können. Daher bietet es sich an, aus Überschussstrom mittels der sogenannten elektrochemischen Reduktion, die eine Form der Elektrolyse darstellt, kohlenstoff- und/oder wasserstoffhaltige chemische Energieträger zu erzeugen. Kommerziell verfügbar sind zu diesem Zweck Wasserelektrolyseure, bei denen Wasser elektrochemisch zu Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird.

Jüngste Forschungsanstrengungen versuchen, Kohlenstoffdioxid (CO₂) direkt elektrochemisch zu reduzieren, um daraus Methan (CH₄) oder Kohlenmonoxid (CO) zu gewinnen. Allerdings kann der Preis dieser „grünen“ Energieträger nicht mit fossilen Energieträgern konkurrieren. Ethen, ein wichtiger Grundstoff in der chemischen Industrie erzielt hingegen wesentlich höhere Verkaufserlöse.

Hier setzte bereits die in Band 13 dieser Reihe erschienene Vorgängerarbeit von Engelbrecht an. Dort wurde an einfachen Laboraufbauten, die allerdings nicht in der Lage waren, große Stromdichten, wie sie für den industriellen Einsatz notwendig sind, zu liefern, gezeigt, dass es möglich ist, CO₂ elektrochemisch mit großen Ethen-Ausbeute zu reduzieren.

Auf diesen Arbeiten baut die vorliegende Schrift auf. Es wird Schritt für Schritt aufgeführt, wie es möglich ist, einen Aufbau so darzustellen, dass stabil mindestens 100 Stunden lang bei einer Faraday-Effizienz bzgl. Ethen von über 50% Ethen-Teilstromdichten von über 150 mA/cm² erreicht werden können. Dazu wurde nicht nur eine Flusszelle mit einer Gasdiffusionselektrode aufgebaut, sondern es wurde auch ein neuer Aufbau in Kombination mit einem Betrieb mit (nahezu) anodischen Regenerationspulsen erprobt. Der neue Aufbau in Kombination mit dem Pulsbetrieb sorgte auch dafür, dass sich die Faraday-Effizienz bzgl. Ethen über die Versuchszeit von 100 Stunden nicht zugunsten der Wasserstoffentwicklung verringerte.

Bayreuth im August 2022

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die elektrochemische CO₂-Reduktion zum Wertstoff Ethen unter Verwendung von Gasdiffusionselektroden in einem Flusszellen-Elektrolyseur. Die CO₂-Elektrolyse stellt im Zuge der Klimawende ein potentielles Werkzeug dar, um mithilfe von (erneuerbarem Überschuss-) Strom CO₂ aus Abgasen oder der Atmosphäre zu Brenn- oder Wertstoffen umzusetzen und somit den CO₂-Kreislauf zu schließen. Ethen im Speziellen ist ein attraktives Produkt der Elektrolyse, da es als Basischemikalie der chemischen Industrie hohe Marktpreise erzielt. Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien ist bereits Expertise im Bereich der CO₂-Reduktion vorhanden, diese gilt es im Zuge dieser Arbeit auf das anwendungsnahe System mit Gasdiffusionselektrode und Flusszelle zu übertragen. Mit dem neuen System sollen über einen Zeitraum von 100 h eine Faraday-Effizienz für Ethen von 35 % und eine Ethen-Teilstromdichte von 100 mA/cm² erreicht werden.

Die Arbeit kann inhaltlich in drei Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten Abschnitt wird der Übergang von der CO₂-Reduktion an Kupferblechen in der H-Zelle zur Flusszelle behandelt. Während ein vorhandenes System für Elektrolysen in der H-Zelle verwendet werden konnte, wurde für die Verwendung der Flusszelle ein neuer Laboraufbau entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass sich Kupferblechelektroden bei Elektrolysen in H-Zelle und Flusszelle vergleichbar verhalten. Zudem konnte gezeigt werden, dass die am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien entwickelte Pulsmethode zur Erhöhung der Ethen-Selektivität und Langzeitstabilität der Elektrolyse ihre Wirkung durch den Wechsel des Zellkonzepts nicht einbüßt.

Im zweiten Abschnitt wurden kohlenstoffbasierte Gasdiffusionselektroden zur CO₂-Elektrolyse eingesetzt. Da diese Art der Elektrode im Gegensatz zur Kupferblechelektrode eine direkte, gasförmige CO₂-Zufuhr benötigt, wurde der neue Aufbau nochmals angepasst. Da die erwarteten Stromdichten unter Verwendung von Gasdiffusionselektroden um Größenordnungen höher liegen als bei konventionellen Elektroden, wurden vor den eigentlichen Experimenten einige theoretische Betrachtungen angestellt, um die Konsequenzen der hohen Ströme abzuschätzen. Anschließend wurden galvanostatische Versuche an den kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden durchgeführt. Aufgrund des nicht konstanten Potentials bei der

galvanostatischen Betriebsweise erwies sich dies jedoch als ungeeignet. Um potentiostatische Versuche durchzuführen, musste der Aufbau um einen Kühlkreislauf erweitert werden, um die bei der Elektrolyse entstehende Wärme abzuführen. Letztendlich konnten erfolgreiche Elektrolysen mit hoher Ethen-Selektivität durchgeführt werden. Die Langzeitstabilität war zwar erwartungsgemäß gering, konnte jedoch durch die bereits erwähnte Pulsmethode signifikant erhöht werden.

Während des zweiten Abschnitts wurde deutlich, dass sich kohlenstoffbasierte Elektroden nur bedingt zur CO₂-Elektrolyse eignen, da der Kohlenstoff zur Produktion des Nebenprodukts Wasserstoff beiträgt. Deshalb wurde im dritten Abschnitt mit Polytetrafluorethylen ein neues Material für die Gasdiffusionslage eingeführt. Da dieses im Gegensatz zum Kohlenstoff nichtleitend ist, musste eine neue Methode zur Kontaktierung der Katalysatorschicht entwickelt werden. Letztendlich konnte durch den Wechsel des Materials die Langzeitstabilität bereits ohne Anwendung der Pulsmethode noch einmal deutlich gesteigert werden. Die Pulsmethode verbesserte den Prozess weiter, wodurch die Elektrolyse stabil über 100 h gehalten werden konnte. Sowohl Teilstromdichte als auch Selektivität der CO₂-Reduktion zu Ethen waren dabei mit 152 mA/cm² und 50 % Faraday-Effizienz in einem relevanten Bereich in Bezug auf eine industrielle Anwendung.

Zusammenfassend wurde die CO₂-Elektrolyse im Zuge dieser Arbeit erfolgreich und unter Erhöhung von Langzeitstabilität, Stromdichte und Ethen-Selektivität von einem grundlagenorientierten Forschungsaufbau auf ein skalierbares, industriell anwendbares System übertragen. Damit ist die Technologie der elektrochemischen CO₂-Reduktion einen weiteren Schritt näher in Richtung der industriellen Anwendung gerückt.

Summary

The herein presented work attends to the electrochemical CO₂ reduction to ethylene as a valuable chemical using gas diffusion electrodes in a flow cell electrolyser. In the context of climate change, CO₂ electrolysis is a promising method to convert CO₂ from exhaust gases or the atmosphere into fuels or valuable chemicals using (renewable excess) energy, thus closing the CO₂ cycle. Ethylene in particular is an attractive product of the electrolysis, because it reaches high market prices as a basic chemical in the chemical industry. The Department of Functional Materials has already gathered expertise in the field of electrochemical CO₂ reduction, which now has to be transferred to an application-oriented system based on gas diffusion electrodes and a flow cell reactor in the course of this work. With the new system, a faradaic efficiency for ethylene of 35% and an ethylene partial current density of 100 mA/cm² over a 100 h period is aimed for.

The work can be divided into three main sections. The first section deals with the transition from CO₂ reduction on copper sheet electrodes in an H-cell to the flow cell. While an existing system was used for electrolysis in the H-cell, a new setup was developed for the incorporation of a flow cell. It was shown, that copper sheet electrodes behave comparably during electrolyses in both H-cell and flow cell. In addition, it could be shown, that the pulse method developed at the Department of Functional Materials for increasing ethylene selectivity and long-term stability of the electrolysis does not lose its beneficial effect due to the change of the cell concept.

In the second section, carbon-based gas diffusion electrodes were used for CO₂ electrolysis. Since this type of electrode, unlike the copper sheet electrode, requires a direct gaseous CO₂ feed, the new setup was adapted once more. Since the expected current densities using gas diffusion electrodes are orders of magnitude higher compared to conventional electrodes, some theoretical considerations were made to estimate the consequences of the high currents. Subsequently, galvanostatic experiments were conducted on the carbon-based gas diffusion electrodes. However, due to the potential changes using the galvanostatic operation mode, this proved to be unsuitable. In order to perform potentiostatic experiments, a cooling circuit had to be implemented to the setup in order to dissipate the heat generated during electrolysis experiments. This way,

successful electrolyses with high ethylene selectivity could be conducted. The long-term stability was low, as expected, but could be significantly increased by the application of the pulse method mentioned earlier.

During the second section, it became evident that carbon-based electrodes are not ideally suited for CO₂ electrolysis, since the carbon contributes to the production of the by-product hydrogen. Therefore, in the third section polytetrafluoroethylene was introduced as a new material for the gas diffusion layer. Since the material is non-conductive, unlike carbon, a new method of contacting the catalyst layer had to be developed. Ultimately, the change of material led to a significantly improved long-term stability, even without using the pulse method. The pulse method achieved further improvement, allowing the electrolysis to be kept stable for more than 100 h. With values of 152 mA/cm² and 50 % faradaic efficiency, both partial current density and selectivity of the CO₂ reduction towards ethylene were in a relevant range in terms of an industrial application.

In summary, CO₂ electrolysis was, in the course of this work, successfully transferred from a basic research setup to a scalable, industrially applicable system, while increasing long-term stability, current density and ethylene selectivity. This is another step for the technology of electrochemical CO₂ reduction towards industrial application.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber	i
Zusammenfassung	ii
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Grundlegende Begriffe der Elektrochemie und Elektrolyse	5
2.2 Stand der Technik – Elektrochemische CO ₂ -Reduktion	11
2.2.1 Kupfer als Katalysator	13
2.2.2 Die Pulsmethode	17
2.2.3 Elektrolyse-Zellen für die CO ₂ -Reduktion	19
2.2.4 Gasdiffusionselektroden	21
2.2.5 Der Karbonat-Puffer	24
2.2.6 Kennzahlen bisheriger Arbeiten zur CO ₂ -Reduktion	24
3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	26
4 Experimentelle Durchführung	29
4.1 Vorbehandlung von Nafion-Membranen	29
4.2 Vorbehandlung von Kupferblechen zum Einsatz als Elektroden	29
4.3 Dropcasting Verfahren zur Präparation von Gasdiffusionselektroden	30
4.4 On-Line-Gaschromatographie	31
4.5 Potential- und Stromkontrolle	32
4.6 Elektrolyse Versuche	32
5 Elektrolyse-Versuche an Kupferblechen in der H-Zelle	35
5.1 Charakterisierung der verwendeten Kupferbleche	35
5.2 Aufbau der H-Zelle	37
5.3 Potentialabhängigkeit der Produktverteilung während der Elektrolyse	39
6 Aufbau und Anwendung eines Flusszellen-Setups für die CO₂-Elektrolyse an Kupferblechen	43
6.1 Aufbau und Funktionsweise der Flusszelle für den Einsatz von Kupferblechen	43

6.2 Potentialabhängigkeit der CO ₂ -Elektrolyse im Vergleich zur H-Zelle	46
6.3 Langzeitversuche an Kupferblechen	47
6.3.1 Versuche bei konstantem Potential	47
6.3.2 Anwendung der Pulsmethode auf Blechelektroden in der Flusszelle	49
7 Vorbereitungen zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden	53
7.1 Erweiterung des Aufbaus für den Einsatz von Gasdiffusionselektroden	53
7.2 Grundlegende Betrachtungen zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden	56
8 Elektrolysen zur CO₂-Reduktion unter Anwendung von kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden	63
8.1 Präparation der kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden	63
8.2 Charakterisierung des Katalysators	63
8.3 Potentialabhängigkeiten bei der CO ₂ -Elektrolyse an Gasdiffusionselektroden	65
8.4 Galvanostatische Langzeitversuche	68
8.5 Potentiostatische Versuche an kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden	75
8.5.1 Erweiterung des Aufbaus zur Temperaturkontrolle	77
8.5.2 Verlauf der Elektrolyse bei konstantem Potential	81
8.5.3 Erhöhung der Langzeitstabilität durch Anwendung der Pulsmethode	85
8.5.4 Einfluss der Kohlenstoff-Gasdiffusionslage auf die Elektrolyse	91
9 Anwendung von PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden zur elektrochemischen CO₂-Reduktion	95
9.1 Erzeugung eines Ableiters und Kontaktierung der GDE	96
9.2 Untersuchung der Funktionalität der Einzelkomponenten	100
9.3 Einfluss der Pulsmethode auf die CO ₂ -Reduktion an PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden	107
10 Technische Bewertung des Prozesses	115
10.1 Kennzahlen der Ethen-Erzeugung	115
10.2 Techno-ökonomische Einordnung	117
11 Fazit und Ausblick	123
Anhang	127
A Zusätzliche Abbildungen	127
B Verwendete Materialien und Chemikalien	131

Abkürzungen, Symbole und chemische Formeln	135
Literaturverzeichnis	139
Verzeichnis eigener Publikationen	151
Urheberrechtshinweise	152
Danksagung	153

1 Einleitung

Eine der zentralen Herausforderungen, mit welcher die Menschheit in der ersten Hälfte des 21. Jahrhunderts konfrontiert ist, ist der fortschreitende Klimawandel. Primär durch das Verbrennen fossiler Energieträger gelangen zunehmend höhere Konzentrationen an Treibhausgasen in die Atmosphäre des Planeten. Diese haben das Potential, das Klima der Erde drastisch zu verändern. Daraus resultiert eine zunehmende Lebensfeindlichkeit für den Menschen [1]. Der Klimawandel tritt zeitverzögert auf und wirkt ab einem gewissen Punkt selbstverstärkend, so dass er nicht mehr aufgehalten werden kann [2,3].

Es ist offensichtlich, dass diesem Prozess entgegengewirkt werden muss. Im Zentrum der Bemühungen, den Klimawandel aufzuhalten, steht die drastische Reduktion des menschlichen CO₂-Fußabdrucks, also der Menge an CO₂, die durch den Menschen in die Atmosphäre gelangt [3]. Dafür muss weltweit die Nutzung fossiler Energiequellen durch erneuerbare Alternativen ersetzt werden.

Bei der Erzeugung elektrischer Energie werden daher zunehmend Anteile der fossilen Stromquellen wie Kohle- und Gaskraftwerke durch erneuerbare Technologien wie Wind- und Solarenergie ersetzt [4]. Wind- und Solarstrom unterliegen jedoch tageszeitabhängigen und saisonalen Schwankungen. In der sogenannten „Dunkelflaute“, also bei Nacht und Windstille, wird somit kaum noch Energie produziert, und es kann zur Unterversorgung kommen [5]. Zudem schwankt der Energiebedarf. Um zu garantieren, dass auch bei hohem Bedarf aber geringer Sonnen- und Windverfügbarkeit ausreichend Energie zur Verfügung steht, gibt es drei Optionen. Erstens können fossile Kraftwerke zur Überbrückung hinzugeschaltet werden, welche jedoch wieder CO₂ ausstoßen. Zweitens können Energiespeicher verwendet werden, um die Schwankungen auszugleichen. Die Bereitstellung geeigneter Technologien, die die benötigte Menge an Energie sinnvoll speichern können, bleibt jedoch eine Herausforderung [6]. Die dritte Option ist eine Überversorgung mit erneuerbaren Stromquellen, um die Zeitspanne der Unterversorgung zu minimieren. Am realistischsten ist vermutlich eine Kombination aller Möglichkeiten. Durch die dritte Option sind temporäre Energieüberschüsse von bis zu 30 TWh pro Jahr zu erwarten [7,8]. Damit das Stromnetz stabil bleibt, wird der Überschussstrom häufig weit unter Wert, teilweise sogar zu negativen Preisen, verkauft [9].

Die elektrochemische Reduktion von CO_2 ist eine Technologie, mithilfe derer CO_2 unter Aufwendung elektrischer Energie in einem Elektrolyse-Prozess zu Wertstoffen umgewandelt werden kann [10,11]. Als CO_2 -Quelle kommen dabei sowohl CO_2 -haltige Abgase, etwa von Kraftwerken, als auch atmosphärisches CO_2 in Frage [12]. Mögliche Produkte des Prozesses sind unter anderem kurzkettenige Alkane und Alkohole [13]. Werden diese wiederum als Brennstoff verwendet, so wird lediglich CO_2 freigesetzt, welches zuvor der Atmosphäre oder einem Abgas entzogen wurde. Man spricht hier von einem geschlossenen CO_2 -Kreislauf [14]. Neben Brennstoffen können durch die elektrochemische CO_2 -Reduktion auch anderweitige Wertstoffe erzeugt werden, so zum Beispiel Ethen. Dieses lässt sich durch die CO_2 -Elektrolyse an kupferbasierten Katalysatoren erzeugen. Es dient in vielfacher Anwendung als Basischemikalie in der chemischen Industrie und erzielt daher hohe Marktpreise [15].

Zudem könnte ein CO_2 -Elektrolyseur gezielt temporäre Überschüsse an erneuerbarer elektrischer Energie aufnehmen. Damit würde die CO_2 -Elektrolyse als Puffer für das Stromnetz fungieren. Der Betreiber wiederum kann äußerst kostengünstigen Strom beziehen, was die Technologie wirtschaftlich umso interessanter macht. Letzteres wird zusätzlich dadurch bestärkt, dass CO_2 -Emissionen zunehmend besteuert werden. Die entstehende Steuerlast könnte reduziert werden, wenn ein CO_2 -emissionsreicher Prozess mit der CO_2 -Elektrolyse gekoppelt würde.

Die CO_2 -Elektrolyse wird folglich als eine vielversprechende Technologie gehandelt, in deren Entwicklung viel Forschungsarbeit investiert wird [16,17]. Als potentieller Elektrokatalysator für die Elektrolyse steht primär Kupfer im Fokus, da es in der Lage ist, besagte Produkte wie Ethen zu erzeugen [18]. Im Gegensatz zu anderen, üblichen Elektrokatalysatoren, wie Platin, ist Kupfer zudem kostengünstig und in großen Mengen verfügbar. Es bringt aber auch Herausforderungen mit sich, wie die geringe Langzeitstabilität und Selektivität des Elektrolyse-Prozesses [19 (S. 89–90)]. Es sind jedoch Methoden entwickelt worden, diese zu erhöhen, beispielsweise durch den Einsatz einer gepulsten Potentialführung [20].

Eine weitere Schwierigkeit ist die Skalierung des Prozesses auf industrielle Maßstäbe. Ein großer Schritt in diese Richtung kann durch den Einsatz von Gasdiffusionselektroden gelingen [21]. Statt im Elektrolyten gelöstem CO_2 kann bei diesen gasförmiges CO_2 reduziert werden. Dadurch erhöht sich der mögliche Umsatz in Bezug auf die Elektrodenfläche signifikant. In neuerlichen Forschungsarbeiten sind diese bereits erfolgreich für die CO_2 -Elektrolyse eingesetzt worden [22].

Hier setzt diese Arbeit an. In dieser werden verschiedene Konzepte zur CO_2 -Elektrolyse zusammengeführt und erprobt. Im Fokus steht dabei durchweg die industrielle Anwendung, weshalb auf skalierbare Methoden und kostengünstige Materialien gesetzt

wird. Dafür wird ein neuartiger Elektrolyseur entwickelt und die am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien vorhandene Expertise im Bereich der CO₂-Reduktion auf diesen übertragen. Im Anschluss wird der Prozess im Hinblick auf die Ethen-Produktion, -Selektivität und Stabilität optimiert. Die Ziele und der Aufbau der Arbeit werden in Kapitel 3 im Detail erläutert, nachdem in Kapitel 2 die nötigen Grundlagen eingeführt wurden.

2 Grundlagen

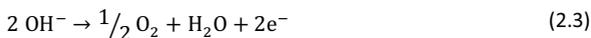
In diesem Kapitel werden die fachlichen Grundlagen für die Arbeit erläutert. Dabei wird zuerst auf notwendige Grundlagen der Elektrochemie eingegangen, bevor der spezifische Hintergrund der elektrochemischen CO₂-Reduktion und der Stand von Forschung und Technik erarbeitet werden.

2.1 Grundlegende Begriffe der Elektrochemie und Elektrolyse

Elektrochemische Reaktionen haben die Besonderheit, dass sie einen Elektronentransfer beinhalten. Dabei wird der Elektronen-Akzeptor *reduziert*, der -Donator *oxidiert*. Man nennt solche Reaktionen daher auch *Redox*-Reaktionen. Ein Beispiel ist die Wasserspaltung [23 (S. 388–390)]:



Der Elektronentransfer wird erst ersichtlich, wenn man die Redox-Reaktion in ihre Halbreaktionen unterteilt:



So wird deutlich, dass der Wasserstoff bei der Reduktion in Reaktionsgleichung (2.2) Elektronen aufnimmt und der Sauerstoff in Reaktionsgleichung (2.3) Elektronen abgibt. Jeder solchen Halbreaktion x kann ein Standardpotential E_x^0 zugewiesen werden [24 (S. 90–94)]. Gelistet sind diese Potentiale in der elektrochemischen Spannungsreihe. Bildet man die Differenz der Standardpotentiale eines Paares aus Reduktion und Oxidation (E_{red}^0 respektive E_{ox}^0), so ergibt sich die Potentialdifferenz der gesamten Redox-Reaktion E^0 [24 (S. 91)].

$$E^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0 \quad (2.4)$$

Ist diese positiv, so läuft die Reaktion spontan ab. Dieser Umstand wird sich bei Batterien und Brennstoffzellen zunutze gemacht. Dabei werden Oxidation und Reduktion räumlich in zwei Halbzellen getrennt, sodass die bei der Oxidation freiwerdenden Elektronen durch einen Verbraucher zum Ort der Reduktion wandern müssen [23 (S. 387–

400]). Die freiwerdende Energie kann folglich zum Betreiben des Verbrauchers verwendet werden.

Umgekehrt sieht es bei dem Ladevorgang eines Akkumulators oder dem Betrieb eines Elektrolyseurs aus. In diesen Fällen ist das Redox-Potential negativ und die Reaktion läuft nicht spontan ab. Anstatt eines Verbrauchers wird hier eine externe Strom- bzw. Spannungsquelle zwischen die Halbzellen geschaltet. Durch diese wird Energie aufgewendet, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Die aufgewendete Energie (abzüglich eventueller Verluste) lässt sich somit in chemischer Form speichern [24 (S. 421–423)].

Eine Halbzelle besteht üblicherweise aus einer Elektrode, welche in einen Elektrolyten eingetaucht ist. Die Elektrolyten beider Halbzellen müssen eine ionenleitfähige Verbindung aufweisen, damit Ionen zwischen den Halbzellen wandern und damit einen Ladungsausgleich erzielen können. Diese Verbindung kann zum Beispiel über eine Salzbrücke, eine ionenleitende Membran oder den Elektrolyten selbst hergestellt werden. Gäbe es keine solche Verbindung, würde sich die anodische Halbzelle, in welcher die Oxidation abläuft, durch das Abwandern der Elektronen positiv, die kathodische Halbzelle aufgrund der ablaufenden Reduktion negativ polarisieren. Dies hätte zur Folge, dass die Reaktion binnen kürzester Zeit zum Erliegen käme.

Die tatsächliche Potentialdifferenz E , welche ein Redox-Paar liefert, kann vom Standardpotential abweichen. Grund dafür ist, dass laut Massenwirkungsgesetz die Neigung einer Reaktion, abzulaufen, immer von den Konzentrationen der Edukte und Produkte abhängt. Im Kontext der Elektrochemie wird diese Abhängigkeit durch die Nernst-Gleichung ausgedrückt [23 (S. 402)]:

$$E = E^0 + \frac{R_G T}{zF} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{red}}} \right) \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet E^0 das Standardpotential, R_G die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, z die Äquivalenzahl¹, F die Faraday-Konstante und α die Aktivität der entsprechenden Halbreaktion. Der Quotient der Aktivitäten kann vereinfacht als Massenwirkungsgesetz betrachtet werden, woraus sich die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichung ergibt.

Wird ein Potential an ein elektrochemisches System angelegt, so bestimmt die Abweichung dieses Potentials vom Gleichgewichtspotential des Redox-Prozesses den Stromfluss. Allerdings ist das ohmsche Gesetz an dieser Stelle nicht anwendbar, da kein

¹ Die Äquivalenzahl gibt die Anzahl übertragener Elektronen bei einer Redox-Reaktion an.

linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung besteht. Für elektrochemische Reaktionen gilt die Butler-Volmer-Gleichung [25]:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha_a z F (E - E_{\text{eq}})}{R_G T}} - e^{\frac{(1 - \alpha_a) z F (E - E_{\text{eq}})}{R_G T}} \right) \quad (2.6)$$

Dabei steht j für die Stromdichte², j_0 für die Austauschstromdichte, α_a für den anodischen Ladungstransferkoeffizienten, E für das angelegte Potential und E_{eq} für das Gleichgewichtspotential. Demnach ist die resultierende Stromdichte j exponentiell abhängig vom Potential, eine Proportionalität von Strom und Spannung (Ohmsches Gesetz) besteht nicht. Weiterhin liegt das Potential, bei welchem kein Strom fließt, nicht bei 0 V, sondern bei einem Gleichgewichtspotential, welches sich vom Redox-Potential ableitet. Wird ein elektrochemisches System durch eine externe Spannungsquelle genau auf diesem Potential gehalten, ist es im Gleichgewicht, und es fließt kein Nettostrom. Der Wert von 0 V hingegen kann zu Stromfluss führen, abhängig vom betrachteten Redox-System. Das Gleichgewichtspotential wird auch als OCP (engl. Open Circuit Potential) bezeichnet.

Welcher Strom bei einem gegebenen Potential an der Elektrode in einen Redox-Prozess fließt, bestimmt die Austauschstromdichte j_0 und hängt, neben dem betrachteten Redox-Paar, maßgeblich von der verwendeten Elektrode ab. Ein geringeres Potential bei gleichem Stromfluss bedeutet geringeren Energie- und Leistungsbedarf und ist deshalb von Interesse. Daher spricht man bei gezielt zur Elektrolyse eingesetzten Materialien auch von Elektrokatalysatoren (kurz: Katalysatoren). Da es sich dabei häufig um hochpreisige Edelmetalle oder Nanomaterialien handelt, besteht die Elektrode in der Regel aus einem kostengünstigeren Ableiter, welcher lediglich mit dem Elektrokatalysator beschichtet ist.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau eines simplen Elektrolyseurs, bei dem sich Anode und Kathode in einem gemeinsamen Elektrolyten befinden. Sie sind verbunden über einen Potentiostaten. Bei Anlegen eines Potentials kann zum Beispiel die bereits beschriebene Wasserspaltung ablaufen. Dabei werden bei der Reduktion an der Kathode Elektronen konsumiert, bei der Oxidation an der Anode welche frei. So entsteht ein Ladungsgradient in der Lösung. Um diesen auszugleichen, bewegen sich Kationen zur Kathode oder Anionen zur Anode.

² Die Stromdichte entspricht dem über die Elektrodenfläche normierten Stromfluss und wird üblicherweise in der Einheit mA/cm² angegeben.

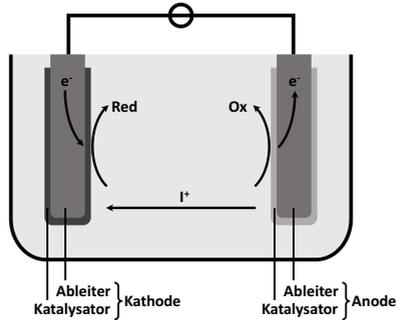


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung eines grundlegenden Elektrolyseurs. Die jeweiligen Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Elektronen (e^-) beziehungsweise der Kationen (I^+). Zwei weitere Pfeile verweisen auf den Reaktionsort von Reduktion und Oxidation. Die Abbildung zeigt exemplarisch Elektroden, welche aus Katalysator und Ableiter bestehen. Die Verwendung von einphasigen Elektroden funktioniert nach demselben Prinzip.

Diesem Elektrolyseur kann ein Äquivalentschaltkreis (Abbildung 2.2a) zugeordnet werden, um die ablaufenden Prozesse mithilfe von elektrischen Bauteilen darzustellen. Die Kathode kann als Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem Kondensator (RC-Glied) dargestellt werden [26]. Bei ersterem handelt es sich um den Ladungsübergangswiderstand (R_{ct}). Dieser tritt auf, da es Arbeit bedarf, Elektronen von der Elektrode auf den Reaktanden zu übertragen oder umgekehrt. Der Kondensator (C_{dl}) spiegelt die elektrochemische Doppelschicht wider. Der Elektrolyt kann über einen seriellen Widerstand (R_E) dargestellt werden. Dabei handelt es sich um dessen ionischen Widerstand. Zuletzt kann die Anode entsprechend der Kathode als ein paralleles RC-Glied dargestellt werden. Eventuelle Zuleitungswiderstände werden an dieser Stelle vernachlässigt. Wird eine Spannung zwischen den beiden Elektroden angelegt, so ergibt sich ein Spannungsverlauf wie in Abbildung 2.2b dargestellt. An den Oberflächen beider Elektroden fällt aufgrund der Ladungsübergangswiderstände ein Anteil der Spannung ab. Der restliche Spannungsabfall geschieht über den Elektrolyten, bzw. dessen ionischen Widerstand. Es ist an dieser Stelle wichtig zu betonen, dass der Elektrolyt-Widerstand dem ohmschen Gesetz folgt. Lediglich auf die beiden Elektroden ist die Butler-Volmer-Gleichung anzuwenden.

In Abbildung 2.2 werden die Spannungsabfälle an der Arbeitselektrode (U_{WE}), zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (U_{RE}) sowie die Zellspannung (U_Z) mit dem Formelbuchstaben U bezeichnet, nicht wie die bisherigen Potentiale mit E . Dieser Wechsel verdeutlicht den Unterschied zwischen theoretischen Betrachtungen von Potentialen und auftretenden Spannungen bzw. Potentialdifferenzen im realen System.

Da sich fortan auf den Elektrolyseur als System bezogen wird, werden ab hier alle Spannungen (Potentialdifferenzen) mit U bezeichnet.

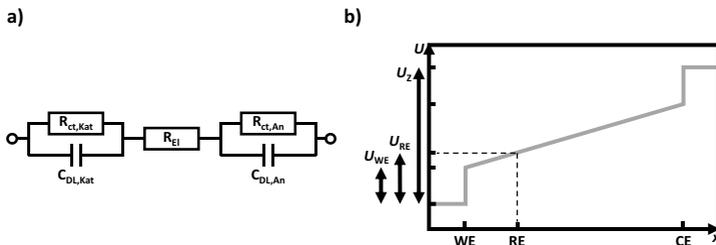


Abbildung 2.2: a) Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung eines einfachen Elektrolyseurs. Dabei entspricht R_{ct} dem Ladungsübergangswiderstand, C_{DL} der Doppelschichtkapazität und R_{El} dem Elektrolyt-Widerstand. Die Suffixe *An* und *Kat* zeigen die Zugehörigkeit zur Anode respektive Kathode an. b) Prinzipieller Spannungsverlauf zwischen der Arbeitselektrode (WE) und der Gegenelektrode (CE). Zusätzlich ist mithilfe der gestrichelten Linien die Position der Referenzelektrode (RE) eingezeichnet. Die drei Pfeile zur Linken zeigen die Spannungsabfälle an der Arbeitselektrode (U_{WE}), zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (U_{RE}) und die Zellspannung (U_Z).

Bei Elektrolyseuren steht häufig nur eine der beiden Elektroden im Fokus. So liegt zum Beispiel bei der Herstellung von Wasserstoff durch Wasserspaltung das Hauptaugenmerk auf der Kathode, welche deshalb auch Arbeitselektrode genannt wird. Für die Reaktion an der Arbeitselektrode ist primär der Potentialsprung an dieser von Bedeutung (U_{WE}). Um diesen isoliert vom Gesamtsystem betrachten oder einstellen zu können, wird häufig auf eine Drei-Elektroden-Anordnung zurückgegriffen (Abbildung 2.3) [27 (S. 20–21)]. Dabei wird eine sogenannte Referenz-Elektrode ins System eingebracht. Diese besteht aus einer vollständigen Halbzelle, welche ein definiertes Halbzellenpotential besitzt, und wird möglichst nah der Arbeitselektrode positioniert. Ein hoher Eingangswiderstand am Referenzkanal des Potentiostaten sorgt dafür, dass annäherungsweise kein Strom über die Referenzelektrode fließen und der Spannungsabfall zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode gemessen werden kann.

Der so gemessene Spannungsabfall U_{RE} ist ausschließlich auf den Potentialsprung an der Arbeitselektrode zurückzuführen, plus den Spannungsabfall über den Widerstand des Elektrolyten auf der Distanz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Da sich der zweite Anteil als Produkt aus Elektrolytwiderstand und fließendem Strom berechnet, wird er als IR-Drop bezeichnet und ist als Messfehler zu betrachten. Um diesen zu minimieren, wird die Referenzelektrode so nah wie möglich an der Arbeitselektrode positioniert. Über die

Halbzelle der Referenzelektrode fällt keine Spannung ab, da durch diese kein Strom fließt. Ihr intrinsischer Widerstand ist daher irrelevant.

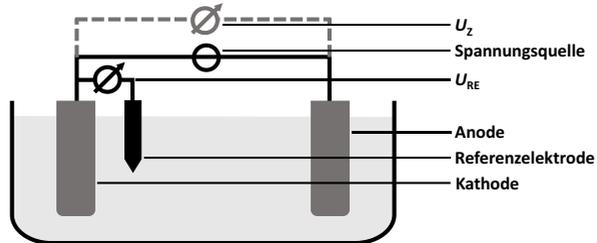


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Drei-Elektroden-Anordnung. Es fließt Strom zwischen Anode und Kathode, die Spannung U_{RE} wird zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode (in der Darstellung der Kathode) gemessen. Um Strom und Spannung zu steuern, legt der Potentiostat die Zellspannung U_Z zwischen Anode und Kathode an. Da diese jedoch nicht zwangsweise auch aufgezeichnet wird, ist die entsprechende Messvorrichtung in der Zeichnung grau gestrichelt dargestellt.

Da eine Referenzelektrode aus einer vollständigen Halbzelle besteht, kann sie nicht unendlich klein dimensioniert werden. Um eine solche Elektrode trotzdem an schwer zugänglichen Positionen zu installieren, kann eine sogenannte Luggin-Kapillare verwendet werden [27 (S. 49–54)]. Dabei handelt es sich um eine Kapillare aus einem isolierenden Material. Sie ist mit dem Elektrolyten des Elektrolyseurs gefüllt und besitzt zwei Öffnungen. Die vordere Öffnung ist klein und wird, wie üblicherweise die Referenzelektrode selbst, nahe der Arbeitselektrode positioniert. Die hintere Öffnung dient der Aufnahme der eigentlichen Referenzelektrode außerhalb der Elektrolysezelle. Die Kapillare besitzt in der Regel ein filigranes, vorderes Ende, sodass sie auch an schwer zugänglichen Positionen installiert werden kann. Innerhalb der Luggin-Kapillare fließt kein Strom, daher fällt in dieser auch keine Spannung ab. Maßgeblich für den IR-Drop ist somit die Positionierung der Öffnung der Luggin-Kapillare und nicht die der Referenzelektrode selbst.

Unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung können also zwei messbare Spannungen unterschieden werden. Die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode U_{RE} entspricht dem Potentialsprung an der Arbeitselektrode (plus IR-Drop). Die Spannung U_Z , welche zwischen Arbeits- und Gegenelektrode anliegt, entspricht der Zellspannung. Strom fließt nur zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, die Referenzelektrode fungiert stromlos.

Für einen Elektrolyseur gibt es zwei grundsätzliche Betriebsweisen. Im potentiostatischen Fall wird das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode

konstant gehalten. Um dies zu erreichen, variiert der Potentiostat die Zellspannung. Der fließende Strom ist eine resultierende Größe und kann nicht unabhängig beeinflusst werden. Die Alternative ist die galvanostatische Betriebsweise. Bei dieser wird der Stromfluss konstant gehalten, indem die Zellspannung entsprechend angepasst wird. In diesem Fall ist der Potentialsprung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eine resultierende Größe, welche gemessen aber nicht beeinflusst werden kann.

Grundlegend kann ein Elektrolyseur durch folgende Kennzahlen beschrieben werden. Die Stromdichte j gibt Aufschluss darüber, wie viel Strom pro Fläche der Arbeitselektrode der Elektrolyseur umsetzt. Sie wird üblicherweise in mA/cm² angegeben. Die bereits behandelte Zellspannung U_z gibt an, welche Spannung dafür an der Zelle angelegt werden muss. Das Produkt der beiden vorherigen Größen resultiert im Leistungsbedarf des Elektrolyseurs P . Der Wirkungsgrad η wird bestimmt als Quotient der in den Produkten gespeicherten Energie zum Leistungsbedarf des Elektrolyseurs. Ersteres kann zum Beispiel durch den Brennwert des Produkts berechnet werden [28].

2.2 Stand der Technik – Elektrochemische CO₂-Reduktion

Elektrolyseure haben neben der Wasserspaltung mannigfache weitere Anwendungen. Eine davon ist die elektrochemische Reduktion von CO₂ (ECO₂R) [19 (S. 89–90)]. Der Fokus liegt auch hier auf der Kathode, an welcher CO₂ zu Wertstoffen umgesetzt werden kann. An der Anode findet üblicherweise weiterhin Sauerstoffentwicklung statt. Eine Besonderheit der CO₂-Reduktion ist, dass diverse Produkte gebildet werden können. Um einen solchen Prozess hinreichend zu beschreiben, reichen die Kenngrößen aus Kapitel 2.1 nicht mehr aus. Zwecks klarer Differenzierung wird die Stromdichte j daher fortan als effektive Stromdichte j_{eff} bezeichnet. Zusätzlich kann eine Teilstromdichte j_x für jedes Produkt x bestimmt werden. Sie gibt an, wieviel Stromdichte in das jeweilige Produkt fließt. Die Summe aller Teilstromdichten j_z sollte gleich der Gesamtstromdichte (auch: effektive Stromdichte) j_{eff} sein. In der Praxis können aber häufig nicht alle erzeugten Produkte quantitativ bestimmt werden, weshalb die gemessene Summenstromdichte j_z kleiner sein kann als j_{eff} , niemals jedoch größer.

Um den prozentualen Anteil jedes Produktes x in Bezug auf die Stromdichte zu erhalten, wird die Faraday-Effizienz FE_x bestimmt:

$$FE_x = \frac{j_x}{j_{\text{eff}}} \cdot 100 \% \quad (2.7)$$

Analog zu den Stromdichten gilt, dass die Summe der Faraday-Effizienzen aller Produkte FE_z in der Theorie 100 % ergeben muss. Praktisch kann auch diese aus den oben genannten Gründen unter 100 % bleiben, diese jedoch nicht übersteigen. Ein klassischer Wirkungsgrad η wird für CO₂-Elektrolyseure in der Regel nicht bestimmt [29].

Das liegt daran, dass die entstehenden Produkte nicht ausschließlich als Energiespeicher, sondern auch als Rohstoff für die chemische Industrie dienen können. Eine Bilanzierung von Brennwert und Energieaufwand der Elektrolyse ist folglich im gegebenen Kontext nicht sinnvoll.

Die Auswahl des Katalysators hat maßgeblichen Einfluss auf die Produktverteilung während der CO₂-Elektrolyse. Zwei Faktoren sind von primärer Bedeutung: Erstens steht die Wasserstoffentwicklung (engl. Hydrogen evolution reaction, kurz HER) als ungewollte Nebenreaktion immer in Konkurrenz mit der CO₂-Reduktion [30]. Es ist daher wichtig für die selektive CO₂-Reduktion, dass der HER am Katalysator eine geringe Austauschstromdichte im Vergleich zur ECO₂R zugeordnet werden kann³. Dennoch ist atomarer, adsorbierter Wasserstoff (*H) an der CO₂-Reduktion beteiligt [31,32]. Dieser ist ein Intermediat der HER. Ist die Austauschstromdichte der Wasserstoffbildung zu gering, so wirkt sich das ebenfalls negativ auf die CO₂-Reduktion aus.

Zweitens darf die Kohlenstoffmonoxid-Adsorption (CO-Adsorption) weder zu stark noch zu schwach sein. CO ist ein Intermediat bei der CO₂-Reduktion zu Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten (Details zum Mechanismus sind in Kapitel 2.2.1 dargelegt). Folgende Gruppen von Katalysatoren können unterschieden werden [11,17,19 (S. 99–165)]:

Schwache CO-Adsorption. Hierzu zählen zum Beispiel Blei, Zinn und Quecksilber. Diese produzieren primär Formiat, da sie nicht in der Lage sind, die C-O-Bindung des CO₂ zu brechen.

Starke CO-Adsorption. Nach initialer CO₂-Reduktion zu CO sind alle aktiven Reaktionsorte für die CO₂-Reduktion mit fest adsorbiertem CO besetzt, sodass keine CO₂-Reduktion mehr stattfinden kann. Infolgedessen findet ausschließlich HER statt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Eisen, Titan und Platin.

Mäßige CO-Adsorption. An Materialien wie Silber und Gold wird ebenfalls CO₂ zu CO reduziert, jedoch kann das CO von diesen Metallen als Produkt desorbieren, sodass CO kontinuierlich produziert werden kann.

Kupfer nimmt in diesem Kontext eine Sonderrolle ein. Es ist am ehesten der letzten Gruppe zuzuweisen, jedoch ist die CO-Bindung geringfügig höher. Dadurch kann das adsorbierte CO weiterreduziert werden, zum Beispiel zu Methan [33]. Sogar C-C-

³ In der Literatur wird an dieser Stelle häufig von „hoher Überspannung“ anstatt „geringer Austauschstromdichte“ gesprochen. Beide Begriffe implizieren eine schlechte Kinetik der Reaktion. Da der Begriff „Überspannung“ aber mehrere Definitionen haben kann, ist er an dieser Stelle unpräzise und wird deshalb nicht verwendet.

Bindungen können auf diese Weise geknüpft werden, wodurch die Palette möglicher Produkte um diverse kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Oxygenate (C_{2+} -Produkte) erweitert wird [34]. Aufgrund dessen fokussiert sich ein großer Anteil der Forschung im Bereich der CO_2 -Reduktion auf die Verwendung von Kupferkatalysatoren, so auch diese Arbeit. Demzufolge wird die CO_2 -Elektrolyse an Kupfer im Folgenden im Detail beleuchtet.

2.2.1 Kupfer als Katalysator

Die Fähigkeit, C_{2+} Produkte herzustellen, hebt Kupfer als Elektrokatalysator für die CO_2 -Reduktion hervor. Damit einher geht aber auch die wachsende Herausforderung, die Selektivität eines Produktes zu maximieren. Des Weiteren ist der Reaktionsmechanismus von komplexer Natur. Es gibt keine einzelnen Reaktionspfade für die verschiedenen Produkte, vielmehr existiert ein verästelter Mechanismus für alle Produkte. Der Aufklärung dieses Mechanismus wurde bereits viel Forschungs-Aktivität gewidmet [35]. Ein grundlegendes Verständnis für den Mechanismus existiert bereits, im Detail gibt es jedoch weiterhin Uneinigkeit und ungeklärte Fragen. Im Folgenden wird ein grundlegender und weithin akzeptierter Mechanismus dargestellt.

Eine Übersicht über die möglichen Reaktionspfade, wie sie in der Literatur vorgeschlagen werden, ist in Abbildung 2.4 dargestellt [17,36,37]. Wie bereits erwähnt ist das Thema jedoch noch umstritten, sodass andere Publikationen durchaus Abweichungen zu dem gezeigten Mechanismus aufweisen können. Der erste Schritt der CO_2 -Reduktion ist für fast alle Produkte die Desoxygenierung von adsorbiertem $*CO_2$ (adsorbierte Spezies werden fortan mit einem vorangestellten * markiert) zu $*CO$, beginnend mit dem Übertrag eines Elektrons auf das $*CO_2$ -Molekül [38]. Es entsteht das Radikal-Anion $*CO_2^*$. Davon ausgehend gibt es drei Mechanismen, zum $*CO$ -Molekül zu kommen [17,39]. Diese unterscheiden sich primär in der Abgangsgruppe, welche entweder aus Wasser, aus einem Hydroxid-Ion oder einem Carbonat-Ion bestehen kann. In den ersten beiden Fällen ist eine Protonierung des $*CO_2^*$ erforderlich. Dadurch besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons das Endprodukt Formiat ($HCOO^-$) gebildet wird. Beim dritten Mechanismus ist anstatt der Protonen ein zweites CO_2 -Molekül involviert, um die Carbonat-Abgangsgruppe zu bilden.

Ausgehend vom adsorbierten $*CO$ sind diverse Reaktionspfade theoretisch denkbar. In Abbildung 2.4 sind die drei laut Literatur wahrscheinlichsten Pfade abgebildet [36,37]. Die beiden in grau gezeichneten Mechanismen (a) und (c) starten mit einer Protonierung des $*CO$ in Kombination mit dem Transfer eines Elektrons. In einem Fall bindet das Proton an den Sauerstoff, im anderen Fall an den Kohlenstoff. Zwar können auch über diese Reaktionspfade C_{2+} -Produkte gebildet werden, jedoch sind sie für die Bildung des

angestrebten Ethens von geringer Bedeutung. Daher wird auf diese an dieser Stelle nicht im Detail eingegangen.

Der Reaktionspfad (b) in Abbildung 2.4, nach welchem Ethen maßgeblich erzeugt wird, startet mit der Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen zwei *CO-Molekülen durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons, sodass *OCCO* entsteht [32,40,41]. Dieser Schritt läuft langsam ab und gilt als geschwindigkeitsbestimmend. Anschließend wird der negativ geladene Sauerstoff protoniert. Die Knüpfung der C-C-Doppelbindung erfolgt durch den Transfer von je vier Protonen und Elektronen auf das Intermediat sowie das Abspalten von Wasser. Durch eine Serie weiterer Elektronentransfers und Protonierungen entsteht somit Ethen. Ethanol und n-Propanol können als Nebenprodukte über denselben Reaktionspfad entstehen.

Die Bildung von Ethen ist auch über den Reaktionspfad (c) möglich. Dieser ist im Gegensatz zum Hauptreaktionspfad pH-abgänglich [40,41].

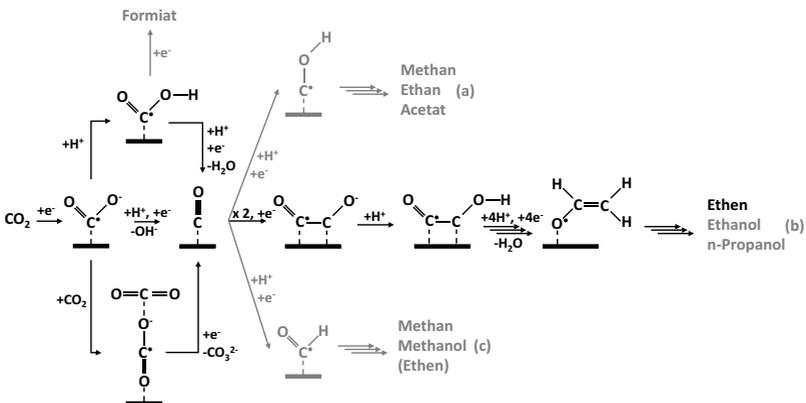


Abbildung 2.4: Nach dem Stand der Forschung angenommene Reaktionspfade bei der elektrochemischen CO_2 -Reduktion an der Kupferoberfläche, ausgehend von der CO_2 -Adsorption. Drei mögliche Reaktionspfade führen zur Bildung von CO, anschließend sind diverse Mechanismen möglich. Ethen entsteht hauptsächlich über Pfad (b).

Dieser Mechanismus ist vom Großteil der Forschungsgemeinschaft anerkannt. Dennoch birgt er, wie bereits erwähnt, Unsicherheiten, daher wird selten mit diesem argumentiert. Um die Reaktionen zu den unterschiedlichen Produkten dennoch zu klassifizieren, wird sich häufig auf die Standardpotentiale der Halbreaktionen zum jeweiligen Produkt bezogen. Diese können unter Verwendung von thermodynamischen Daten berechnet werden [24 (S. 91)]. Eine Auswahl an möglichen Halbreaktionen und deren Standardpotential ist in Tabelle 2.1 gelistet. Dass verschiedene Produkte bei

verschiedenen Potentialen entstehen, zeigt, dass die Selektivität eines Katalysators vom angelegten Potential abhängt. Um einen Katalysator hinsichtlich der Produktverteilung zu charakterisieren, ist das gewählte Potential daher von zentraler Bedeutung.

Tabelle 2.1: Liste einiger Produkte der elektrochemischen CO₂-Reduktion an Kupfer, angegeben mit der jeweiligen Reaktionsgleichung und dem Standardpotential gegen die Standardwasserstoffelektrode [13,17,37].

Produkt	Reaktion	E ⁰ / V
n-Propanol	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,21
Methan	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17
Ethan	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,14
Ethanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,09
Ethen	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,08
Methanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,03
Wasserstoff	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
Kohlenstoffmonoxid	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,10
Formiat	$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^-$	-0,19
Acetat	$2\text{CO}_2 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,26

Die Vielfalt an möglichen Produkten erschwert die selektive Reduktion des CO₂ hin zu einem bestimmten Zielprodukt. Hinzu kommt, dass die in Tabelle 2.1 gezeigten Werte nur das thermodynamische Gleichgewicht widerspiegeln. Während der Elektrolyse tauchen zusätzliche, kinetische Effekte auf, welche Einfluss auf die Potentialabhängigkeit der Produktbildung haben. So müssen entlang des Reaktionspfades zwischen den einzelnen Intermediaten Energiebarrieren überwunden werden [42]. Des Weiteren sind Standardpotentiale per Definition auf einen pH-Wert von 0 bezogen. Während der Elektrolyse ist jedoch von neutralen bis basischen Verhältnissen auszugehen [43]. Daher können die thermodynamischen Werte nicht direkt mit der Potentialabhängigkeit im Experiment verglichen werden. Ein weiterer Faktor ist der verwendete Elektrolyseur, da die Verfügbarkeit der Edukte, der Abtransport der Produkte und der IR-Drop sich zwischen unterschiedlichen Systemen maßgeblich unterscheiden können. Auch dies beeinflusst die Produktverteilung bzw. das entsprechend gemessene Potential.

Weiter erschwert wird die produktspezifische Elektrolyse durch Degradation oder Deaktivierung des Katalysators über die Zeit [44–47]. Dies ist ein Phänomen, welches bei Kupfer häufig beobachtet wird. Dabei nimmt in der Regel die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten zugunsten der HER ab. Der Hintergrund dieser Deaktivierung kann diverse Hintergründe haben. Im Folgenden werden die zentralen Mechanismen beschrieben.

Vergiftung des Katalysators [47,48]. Bei dieser adsorbiert ein sogenanntes Katalysatorgift an der Katalysatoroberfläche, oder spezieller an dessen aktiven Zentren. Das Katalysatorgift bindet (nahezu) irreversibel an den Reaktionsort. Infolgedessen werden die aktiven Zentren blockiert, sodass die Reduktion zum Zielprodukt vermindert oder gar verhindert wird. Als Katalysatorgift können Verunreinigungen im System, primär Fremdmittel-Ionen, wirken. Aber auch Nebenprodukte oder Intermediate der Reaktion kommen in Frage.

Abbau aktiver Zentren [49]. Die Oberfläche des Katalysators unterliegt während der Elektrolyse konstant der Reorganisation. So kann sich die Morphologie an der Oberfläche mit andauernder Elektrolyse verändern. Tendenziell abgebaut werden dabei Hochindex-Flächen sowie Kanten an der Kristallstruktur [44]. Da es sich bei diesen um die aktiven Zentren für die CO₂-Reduktion handelt [50], kann der Prozess zur Deaktivierung des Katalysators führen.

Änderung der Oxidationsstufe [51]. Im Kontext der CO₂-Reduktion wird häufig von *oxide-derived copper* (zu Deutsch etwa *aus dem Oxid entstandenes Kupfer*, kurz OD-Cu) gesprochen, wenn Kupferoxide als Katalysatoren involviert sind. Es wäre zu erwarten, dass ein Kupferoxid unter kathodischen Bedingungen zu Kupfer reduziert wird. Jedoch wurde in der Literatur klar gezeigt, dass die Oxide langfristig selektiver bezüglich Ethen sind als metallisches Kupfer [52,53]. Dies liegt darin begründet, dass die Reduktion des Oxids nicht vollständig abläuft, sondern geringe Anteile an Oxid vorhanden bleiben. Man geht davon aus, dass dadurch vermehrt Defekte an der Kupferoberfläche entstehen, welche zusammen mit der Präsenz von Sauerstoff-Atomen unter der Oberfläche die Bildung von C₂₊-Produkten begünstigen [54,55]. Da es sich im Bulk also um metallisches Kupfer handelt, sich dieses aber in katalytischer Hinsicht von *normalem* metallischem Kupfer unterscheidet, hat sich der Begriff des OD-Cu entwickelt. Der Oxidations-Zustand des Katalysators hat folglich einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung der Elektrolyse. Einige Studien schlagen vor, dass geringe Anteile an Cu⁺ oder Cu²⁺ Spezies benötigt werden, um selektiv CO₂ zu reduzieren. Verringern sich diese Anteile mit fortschreitender Elektrolyse, so sinkt auch die Selektivität [56].

Abbau der Katalysatorstruktur [57,58]. Dieser Punkt fasst alle Vorgänge zusammen, die die physikalische Form des Katalysators negativ beeinflussen. Hauptsächlich zu

nennen sind an dieser Stelle Ablösung, Fragmentierung und Auflösung des Katalysators. Ablösung findet statt, wenn der Katalysator nicht ausreichend am Ableiter haftet. In diesem Fall kann der Katalysator durch mechanische Einflüsse von der Elektrode entfernt werden. Ist die mechanische Belastung hoch genug, können auch bei hoher Haftung des Katalysators kleine Bruchteile dessen abgetragen werden (Fragmentierung). Durch elektrochemische oder chemische Prozesse kann sich der Katalysator außerdem im Elektrolyten auflösen. Primär bei Nanokatalysatoren können weitere Mechanismen wie Ostwald-Reifung, Formänderung und Agglomeration auftreten.

Es ist wahrscheinlich, dass eine Kombination aller Effekte zur Degradation des Katalysators führt. Diverse Gegenmaßnahmen sind bereits erprobt worden. Zum Beispiel kann der Elektrolyt über eine Vor-Elektrolyse gereinigt werden, um Spuren von Fremdmittel-Ionen zu eliminieren. Die positive Wirkung dieses Verfahrens wurde bereits gezeigt [47]. Um der langfristigen Reduktion von ionisch vorliegendem Kupfer entgegenzuwirken, kann außerdem eine geringe Menge Sauerstoff als Oxidationsmittel in das System eingebracht werden [52].

Eine vielversprechende Methode in diesem Kontext ist die gepulste Potentialführung bei der Elektrolyse, kurz genannt die Pulsmethode. Diese wird im folgenden Kapitel im Detail behandelt.

2.2.2 Die Pulsmethode

Bei einer potentiostatischen CO₂-Elektrolyse wird im Normalbetrieb ein definiertes, kathodisches Potential (Arbeitspotential) an der Arbeitselektrode eingestellt und konstant gehalten⁴. Bei der Pulsmethode wird dieses periodisch durch ein Regenerationspotential unterbrochen. In Abbildung 2.5 sind die Potential- und Stromverläufe vergleichend für die konstante und gepulste Potentialführung skizziert.

Bei der Wahl des Regenerationspotentials können vier Fälle unterschieden werden. Erstens kann in der Pause der Stromkreis geöffnet werden. In diesem Falle fließt während des Regenerationsimpulses kein Strom. Zweitens kann ein geringfügig weniger kathodisches Potential gewählt werden. Als Folge wird der Stromfluss während des Regenerationsimpulses verringert. Drittens kann ein anodisches Potential angelegt werden. Die Polung der Elektroden sowie die Richtung des Stromflusses werden dabei im Regenerationsimpuls umgekehrt. Hierbei handelt es sich um die drastischste Option. Die vierte Variante ist die Wahl eines *pseudoanodischen* Potentials. Dieses ist unterhalb des OCPs im Gleichgewicht angesiedelt. Aufgrund der Polarisierung der Elektrode durch den

⁴ Im Folgenden werden ungeladene Elektrolysen auch als „konstante Elektrolysen“ bezeichnet.

vorangegangenen Arbeitsimpuls wirkt das Regenerationspotential aber kurzzeitig anodisch. Als Konsequenz fließt für einen kurzen Zeitraum ein anodischer Strom. Sobald die Polarisation der Elektrode relaxiert, kehrt sich der Strom erneut um, und es fließt ein geringfügiger, kathodischer Strom [20].

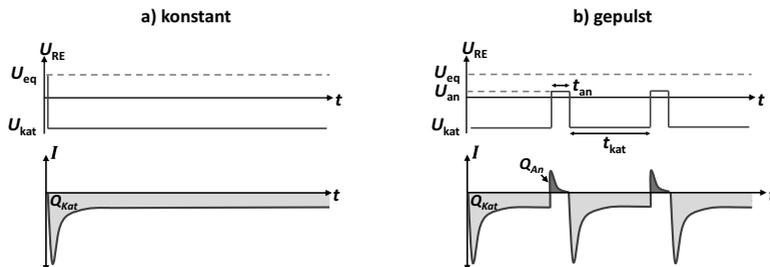


Abbildung 2.5: a) Schematische Darstellung des Spannungs- und Stromverlaufes bei potentiostatischer Betriebsweise und Anlegen eines konstanten Potentials. b) Vergleich der Spannungs- und Stromverlauf für die Anwendung eines gepulsten Potentials. Es wird ersichtlich, dass während der Regenerationsimpulse ein anodischer Strom fließt, obwohl das angelegte Potential unterhalb des Gleichgewichtspotentials liegt. Q_{An} bzw. Q_{Kat} bezeichnen die Ladungsmenge während des anodischen Impulses bzw. während des kathodischen Betriebs.

Die Länge von Regenerations- und Arbeitsimpuls variieren in der Literatur. Es finden sich Größenordnungen von wenigen Millisekunden [59] bis hin zu mehreren 10 Sekunden [60]. Zusätzlich gibt es Unterschiede im Tastgrad. Dieser ist definiert als Anteil des Arbeitsimpulses an der Periodendauer. Der geringste verwendete Tastgrad ist 0,5, was einem symmetrischen Pulsschema entspricht [61]. Häufig ist der Tastgrad jedoch größer als 0,5 und der Arbeitsimpuls folglich länger als der Regenerationsimpuls [20,45].

Hinsichtlich der Anwendung müssen Verluste durch die Umpolung der Elektrode und der resultierenden, anodischen Ströme kritisch betrachtet werden. In der Regel sind diese zu vernachlässigen, da durch den hohen Tastgrad und die verhältnismäßig geringen anodischen Ströme kein signifikanter Ladungsanteil verloren geht [20].

Die Anwendung der Pulsmethode resultiert in einer höheren Ethen-Selektivität, einer höheren Stabilität der Ethen-Erzeugung sowie in der Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung, wie bereits mehrfach gezeigt wurde [45,61–63]. Während die Wirksamkeit der Methode unbestritten ist, herrscht Unklarheit über den Mechanismus

hinter der Methode.⁵ Bereits Anfang der 1990er Jahre erkannten Shiratsuchi et al. den positiven Einfluss der Pulsmethode auf die CO₂-Reduktion an Kupferelektroden, indem alle 5 s zwischen einem anodischen Regenerationspotential und dem Arbeitspotential gewechselt wurde [61]. Damals wurde argumentiert, dass die Pulsmethode der Vergiftung der Kupferelektrode entgegenwirkt. Diese Hypothese wurde später von weiteren Arbeitsgruppen bestätigt [60,62]. Verschiedene Publikationen setzen dabei allerdings unterschiedliche Vergiftungsmechanismen, zum Beispiel durch Kohlenstoff, Intermediate oder Reaktionsprodukte, voraus.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung des Effekts der Pulsmethode ist die Betrachtung der Oxidationsstufe der Kupferoberfläche. Es wurde gezeigt, dass das periodische Auftreten eines anodischen Stroms zur Oxidation führt [45,60,63]. Zum einen können dadurch die für den Prozess benötigten ionischen Kupfer-Spezies erhalten bleiben. Zum anderen fördert eine periodische Oxidation und Re-Reduktion die konstante Neubildung der Oberfläche, was dem Abbau aktiver Zentren entgegenwirken kann [20,64].

Ein dritter Erklärungsversuch fokussiert sich auf die Konzentrationen von Edukten und Produkten sowie den pH-Wert am Reaktionsort [65–67]. Gerade unter Anwendung höherer Stromdichten können diesbezüglich steile Konzentrationsgradienten von Edukten und Produkten am Reaktionsort entstehen. Diese wiederum haben einen direkten Einfluss auf die Produktverteilung der Reaktion. Durch regelmäßiges Pausieren der Elektrolyse können die Gradienten abgeflacht werden.

Zusammenfassend kann bislang kein einzelner bestimmender Mechanismus der Pulsmethode identifiziert werden. Die Vermutung liegt nahe, dass eine Kombination aller aufgeführten Aspekte vorliegt. Hinzu kommt, dass alle oben genannten Studien in sogenannten H-Zellen bei geringen Stromdichten durchgeführt wurden. Im Hinblick auf eine zukünftige, industrielle Anwendung rücken aber neue, andersartige Konzepte für Elektroden und Elektrolyseure in den Fokus, für welche die Pulsmethode neu evaluiert werden muss. Die unterschiedlichen Systeme werden in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

2.2.3 Elektrolyse-Zellen für die CO₂-Reduktion

Für die CO₂-Elektrolyse werden verschiedene Typen an Elektrolysezellen eingesetzt, welche verschiedene Vor- und Nachteile mit sich bringen. Im Folgenden werden drei

⁵ In den letzten Jahren ist diesbezüglich viel geforscht und publiziert worden. Dieses Kapitel gibt den Stand zu Beginn der Arbeit wieder. Neuere Studien werden in der Ergebnisdiskussion der Arbeit aufgegriffen.

Arten von Zellen vorgestellt. Eine Übersicht der vorgestellten Bauarten ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

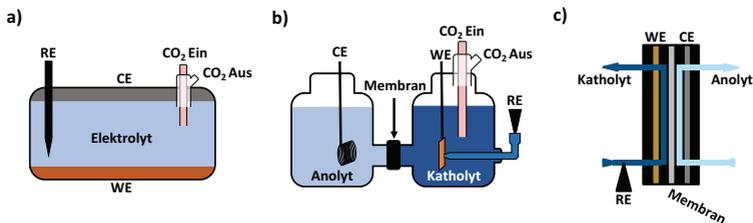


Abbildung 2.6: Darstellung der verschiedenen, in diesem Kapitel beschriebenen Zelltypen, namentlich die Ein-Kompartimenten-Zelle (a), die H-Zelle (b) und die Flusszelle (c)

Ein-Kompartimenten-Zellen. Bei dieser Zelle handelt es sich um die einfachste der drei Bauarten. Hierbei wird keine Membran eingesetzt um zwei Halbzellen zu trennen, Arbeits- und Gegenelektrode befinden sich im gleichen Kompartiment. Dies ist nachteilig für die Elektrolyse, da an der Kathode gebildete Produkte einfach zur Anode migrieren können und umgekehrt. Der große Vorteil dieser Bauweise hingegen ist die große geometrische Freiheit bei der Konzeption der Zelle. Aufgrund dessen eignet sich diese Art der Elektrolyse-Zelle vor allem für den Einsatz von *In-situ*-Messmethoden, die spezielle Voraussetzungen an die Geometrie der Zelle stellen [68,69].

Ein Sonderfall unter den Ein-Kompartimenten-Zellen bilden Zellen für rotierende Scheibenelektroden (RDEs, engl. *Rotating disc electrodes*). Bei diesen dreht sich eine runde Arbeitselektrode um ihre eigene Symmetrieachse. RDE-Experimente können Aufschluss über kinetische Eigenschaften der Elektrolyse geben, da Massentransportphänomene und Elektronentransferprozesse voneinander getrennt werden können [24 (S. 198–203)]. Sie werden aber im Zuge dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

H-Zellen. Für die Elektrolyse in zwei durch eine Membran getrennte Kompartimente hat sich die H-Zelle etabliert [21]. Für die Versuche in Kapitel 5 kam eine solche zum Einsatz. Eine H-Zelle besteht aus zwei getrennten Kompartimenten, verbunden durch eine Membran. Dadurch ähnelt sie in ihrer Form dem Großbuchstaben H. Die CO₂-Zufuhr geschieht durch Lösung des Gases im Katholyten. H-Zellen bieten eine flexible Plattform für den Einsatz verschiedenster Arten und Geometrien von Elektroden, da diese frei hängend in die Zelle eingebracht werden. Anolyt und Katholyt können unabhängig voneinander gewählt werden. Zudem kann die Zelle einfach um weitere funktionelle Komponenten erweitert werden, wie zum Beispiel Kühlung, Rührvorrichtungen, Luggin-Kapillaren oder verschiedenste Sensoren für Temperatur oder pH-Wert oder sonstiges.

Auf- und Abbau von einzelnen Experimenten ist mit geringem Aufwand verbunden, sodass zeiteffizient viele Versuche durchgeführt werden können. Die simple Bauart der Zellen erlaubt eine vergleichsweise einfache und kostengünstige Fertigung [21]. Aufgrund der genannten Vorteile hat sich die H-Zelle in den vergangenen Jahren zu der meistangewendeten Zelle in der Forschung im Bereich der CO₂-Reduktion entwickelt. Sie besitzt jedoch auch einige Nachteile. Zum einen ist der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vergleichsweise hoch. Dadurch fällt ein großer Spannungsbetrag über die Elektrolyten im System ab, weshalb eine hohe Zellspannung zum Betrieb von H-Zellen vonnöten ist. Außerdem ist das System nicht skalierbar hin zu größeren Elektroden oder Stacks aus mehreren Elektrolyse-Zellen, wie sie aus der Brennstoffzelle bekannt sind [29,70]. Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung ist die H-Zelle daher nicht geeignet.

Flusszellen. Flusszellen sind, wie die H-Zelle, für die Elektrolyse in zwei Kompartimenten geeignet. Im Unterschied zur H-Zelle wird in diesen aber der Reaktor vom Elektrolytreservoir getrennt. Elektroden, Elektrolytkompartimente und Membran liegen in einem Schichtaufbau vor. Der Elektrolyt wird, zumeist in einem Kreislauf, aus dem Reservoir an den Elektroden vorbei gepumpt. Die CO₂-Sättigung des Elektrolyten geschieht im Reservoir. So kann im Reaktor ein geringer Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode erreicht werden. Zudem verbessert der Elektrolytfluss die Edukt-Versorgung der Elektroden für ihre jeweilige Halbreaktion sowie den Abtransport der Produkte. Flusszellen sind skalierbar, und es können mehrere Zellen zu einem Stack zusammengeschlossen werden. Flusszellen werden im Bereich der Redox-Flow-Batterien erfolgreich eingesetzt [71 (S. 18–19)]. Dafür sind Flusszellen komplizierter in der Konstruktion, auf definierte Elektrodengrößen festgelegt und der Auf- und Abbau von Experimenten ist bei diesen aufwändiger im Vergleich zur H-Zelle.

Ein weiterer, zentraler Vorteil von Flusszellen ist die Tatsache, dass sie den Betrieb von Gasdiffusionselektroden erlauben. Dies wird im Detail im folgenden Kapitel behandelt.

2.2.4 Gasdiffusionselektroden

In den vorherigen Kapiteln ist von einem Elektrolyseur ausgegangen worden, in welchem eine Zweiphasengrenze zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten vorherrscht. In diesem System ist die Stromdichte der CO₂-Reduktion jedoch stark limitiert [72]. Grund dafür ist, dass lediglich im Elektrolyten gelöstes CO₂ als Edukt zur Verfügung steht, die Löslichkeit von CO₂ im wässrigen Elektrolyten aber limitiert ist. Dies e

beträgt für Wasser bei 25 °C lediglich 34,5 mmol/L⁶. Durch Absenkung der Temperatur auf 0 °C kann die CO₂-Löslichkeit nur geringfügig auf 69,3 mmol/L erhöht werden [73]. Darüber hinaus birgt die Elektrolyse bei tiefen Temperaturen Nachteile, da temperaturabhängige Widerstände steigen und zusätzliche Leistung in Kühlung investiert werden muss. Während der Elektrolyse kann folglich nur die geringe, örtlich verfügbare Menge an CO₂ nahe der Elektrode umgesetzt werden, weshalb die Stromdichte in besagtem System auf die Größenordnung von 10 mA/cm² limitiert ist [21]. Der Großteil der Forschungsarbeit zur CO₂-Elektrolyse wird dennoch an solchen Systemen durchgeführt.

Erst in der jüngeren Vergangenheit hat man verstärkt daran gearbeitet, die Stromdichten zu erhöhen. Dafür muss eine Dreiphasengrenze realisiert werden, um hohe CO₂-Verfügbarkeit an der Arbeitselektrode zu erzielen. Zu diesem Zweck kommt eine sogenannte Gasdiffusionselektrode (GDE) zum Einsatz [74]. Diese wird zwischen einem Elektrolyten und einer Gasphase positioniert, sodass sie die beiden räumlich trennt. Die Besonderheit der GDE ist, dass sie gasdurchlässig ist. Somit kann CO₂ aus der Gasphase durch die Elektrode diffundieren. Dort, wo der Elektrolyt an die GDE angrenzt, kann folglich eine Dreiphasengrenze aus Elektrolyten, Gas und Elektrode entstehen. Des Weiteren können erzeugte, gasförmige Produkte über die Gasphase abgeführt werden und müssen nicht als Gasblasen in den Elektrolyten eintreten.

Um dieses Konzept zu ermöglichen, muss die GDE diverse Funktionen gleichzeitig erfüllen. Zwar muss sie gasdurchlässig sein, gleichzeitig aber als Barriere für den Elektrolyten fungieren [75]. Weiterhin muss die Elektrode als Ableiter Strom transportieren und an der Dreiphasengrenze katalytisch aktiv sein. Ein mehrschichtiges Design, skizziert in Abbildung 2.7 verbindet all diese Eigenschaften. Die Basis der GDE bildet die Gasdiffusionslage (GDL). Es handelt es sich dabei um ein poröses Material, welches primär dazu dient, der Elektrode mechanische Stabilität zu verleihen. Auf der GDL befindet sich eine mikroporöse Schicht (engl. *microporous layer*, kurz MPL). Diese ist hydrophob und hat die Aufgabe, ein Eindringen des Elektrolyten in die GDL zu verhindern. Auf der MPL befindet sich die elektrochemisch aktive Schicht, welche den Katalysator beinhaltet.

Bezüglich der Katalysatorschicht gibt es unterschiedlichste Ansätze. Der Katalysator selbst kann als Nanomaterial [76] oder in Form von gesputterten [77] oder galvanisch abgeschiedenen Schichten [78] vorliegen. Häufig enthält die Katalysatorschicht weitere

⁶ Dieser Wert wurde über das Henry Gesetz mit einem CO₂-Partialdruck von 1 atm und einer Henry-Konstante von 2,937 kPa m³ mol⁻¹ berechnet [23 (S. 252)].

Zusätze. Primär ist hier der Binder zu nennen [79], der den Katalysator an der Oberfläche der GDE fixiert. Er darf jedoch den Kontakt zwischen Elektrolyten und Katalysator nicht stören, weshalb üblicherweise Ionomere zum Einsatz kommen. Dabei handelt es sich um quellbare Polymere mit ionisierbaren Gruppen, welche in der Lage sind, Ionen zu transportieren.

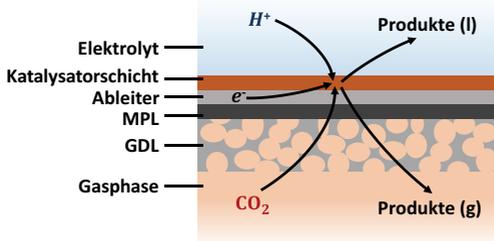


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus einer GDE zwischen einer CO₂-haltigen Gasphase und einem wässrigen Elektrolyten. Die GDE besteht aus einer Gasdiffusionslage (GDL), einer mikroporösen Schicht (MPL), einem Ableiter und einer Katalysatorschicht. Die Pfeile deuten die Migrationsrichtung der beteiligten Edukte und Produkte an.

Um eine Schicht aus Nanokatalysator, Binder oder deren Gemisch zu erzeugen, wird in der Regel zuerst eine Tinte erstellt. Dafür werden die aufzubringenden Materialien in einem Lösemittel dispergiert, zumeist unter Verwendung von Ultraschall. Diese Tinte kann dann auf verschiedene Weisen auf die Elektrode aufgebracht werden. Bei dickflüssigen Tinten kann ein Rakelprozess verwendet werden [80]. Dünnere Tinten werden entweder aufgetropft [81] oder über ein Sprühverfahren [82] aufgebracht.

Generell können zwei GDE-Typen unterschieden werden. Einerseits können leitfähige GDLs, etwa aus porösem Kohlenstoff, zum Einsatz kommen [83]. Dies hat den Vorteil, dass die GDL gleichzeitig als Ableiter fungiert. Im Gegensatz dazu stehen GDEs mit nichtleitendem GDL-Material [22]. Bei diesen Materialien muss die Katalysatorschicht entweder selbst als Ableiter fungieren, oder aber eine zusätzliche Ableiter-Schicht muss in den Elektrodenaufbau integriert werden. Diese kann zwischen MPL und Katalysatorschicht oder über letzterer positioniert sein.

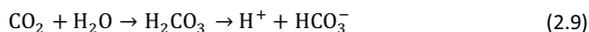
GDEs werden in der Regel in Flusszellen eingesetzt. Die in Abbildung 2.6c dargestellte Zelle muss zum Betrieb von GDEs um einen CO₂-Kanal links der Arbeitselektrode erweitert werden [21]. Eine schematische Abbildung einer solchen Zelle kann Abbildung 7.2 entnommen werden.

2.2.5 Der Karbonat-Puffer

Als Elektrolyt kommt bei der CO₂-Elektrolyse häufig eine Karbonat-Lösung zum Einsatz. Am verbreitetsten ist dabei die Verwendung von Kaliumhydrogenkarbonat. Dieses dissoziiert in Wasser zu einem Kalium-Kation und einem Hydrogenkarbonat-Anion:



Unabhängig davon entsteht in der Lösung Dihydrogenkarbonat (Kohlensäure), indem sich CO₂ im Elektrolyten löst, welches ebenfalls zum Dissoziieren neigt:



In Kombination befinden sich mit der Kohlensäure eine schwache Säure (pK_S-Wert von 6,35 [84 (S. 218)]) und mit dem Hydrogencarbonat-Anion die entsprechend konjugierte Base im System. Gemeinsam wirken diese als Puffer und mildern etwaige pH-Wert-Änderungen ab. Auf das Gesamtsystem bezogen sollten keine großen pH-Wert-Änderungen auftreten, da sich Verbrauch und Erzeugung von Protonen an Kathode und Anode ausgleichen. Separat betrachtet ist aber zu erwarten, dass der Katholyt basischer [85,86] und der Anolyt saurer wird [87]. Katholyt und Anolyt können Ionen austauschen, um dies wieder auszugleichen, jedoch kann dieser Prozess je nach Konfiguration der Elektrolyse-Zelle langsam ablaufen. Der Einsatz eines Puffers hilft, die temporären pH-Wert-Änderungen zu verringern.

2.2.6 Kennzahlen bisheriger Arbeiten zur CO₂-Reduktion

Es sind bereits diverse Publikationen zur CO₂-Reduktion an kupferbasierten Katalysatoren veröffentlicht worden. In diesem Kapitel werden die bisher erreichten Faraday-Effizienzen, Stromdichten sowie Elektrolysedauern unter der Verwendung verschiedener Zellen gelistet.

Alle Publikationen, bei welchen eine H-Zelle verwendet wurde, zeigen vergleichbare Trends. Die Ethen-Selektivität ist mit maximal 30 % begrenzt, hinzu kommt eine geringe Teilstromdichte, die in der Regel unter 10 mA/cm² im Betrag bleibt. In den wenigsten Fällen wurde die Langzeitstabilität getestet, daher ist die Versuchsdauer in der Regel vergleichsweise gering (30 - 120 min, vgl. Tabelle 2.2). Engelbrecht et al. konnten aber zeigen, dass eine Faraday-Effizienz von 20 % für Ethen in der H-Zelle unter den richtigen Bedingungen mindestens 95 h lang aufrechterhalten werden kann.

Die Ergebnisse in den Ein-Kompartimenten-Zellen scheinen im Vergleich höhere Selektivitäten zu liefern als in der H-Zelle erreicht werden. Dies ist nicht auf die Zellgeometrie, sondern vermutlich auf den verwendeten Nanokatalysator zurückzuführen. Die Stromdichten sind jedoch ebenso gering wie in der H-Zelle.

Zuletzt sind in Tabelle 2.2 Ergebnisse von Elektrolysen aus Flusszellen gelistet. Dabei handelt es sich ausschließlich um Flusszellen, welche mit GDE und Gas-Kanal betrieben wurden. Deutlich erkennbar ist, dass dadurch die Teilstromdichte im Betrag um einen Faktor 100 erhöht werden kann. Bezüglich der Selektivität gibt es größere Abweichungen unter den verschiedenen Publikationen. An dieser Stelle muss berücksichtigt werden, dass der komplexe Aufbau von GDEs und der große Spielraum bei deren Herstellung die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Publikationen erschwert. Die von Dinh et al. publizierten Werte [22] zeigen, dass die Verwendung von GDEs potentiell hohe Selektivitäten und Stromdichte liefern kann, und zwar stabil über 150 h.

Tabelle 2.2: Literaturwerte zu Ethen-Selektivität, der Größenordnung der zugehörigen Teilstromdichte und zur Versuchsdauer der CO₂-Elektrolyse an kupfer-basierten Katalysatoren.

Zelltyp	Katalysator	Dauer	FE_{Ethen}	$ j_{\text{Ethen}} / \text{mA/cm}^2$ (Größenordnung)	Quelle
H-Zelle	Cu-Blech	2 h	10 %	-	[47]
H-Zelle	Cu-Blech	95 h	20 %	1	[20]
H-Zelle	Cu-Blech	1 h	30 %	1	[13]
H-Zelle	Cu-Blech	20 min	30 %	1 - 10	[65]
Ein-Komp.	Cu-Nanopartikel auf Cu-Folie	15 min	36 %	1	[88]
Ein-Komp.	Cu-Nanopartikel auf Glaskohlenstoff	1 h	40 %	1	[89]
Flusszelle	Cu-Nanopartikel auf Kohlenstoff GDE	4 h	30 %	100	[90]
Flusszelle	Cu-Nanopartikel auf Kohlenstoff GDE	20 h	27 %	100	[83]
Flusszelle	Cu gesputtert auf PTFE-GDE	150 h	70 %	100	[22]

3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Wie aus Kapitel 1 und 2 hervorgeht, ist die elektrochemische CO₂-Reduktion im Zuge der Klima- und Energiewende ein vielversprechender Ansatz, um den Kohlenstoffkreislauf zu schließen. Weitere Forschung und Entwicklung sind erforderlich, um die Technologie auszureifen. Für eine technisch mögliche sowie ökonomisch sinnvolle industrielle Umsetzung können fünf zentrale Bedingungen aufgestellt werden. Erstens muss die Elektrolyse ausreichend selektiv für das Zielprodukt ablaufen. Ansonsten geht zu viel der aufgewendeten Energie in Nebenprodukte, außerdem kompliziert eine unselektive Elektrolyse die Abtrennung und Aufreinigung des Zielprodukts. Zweitens muss der Prozess hinreichend langzeitstabil sein, um den Aufwand durch Wartungsarbeiten zu minimieren. Drittens muss das System auf industrielle Maßstäbe skalierbar sein. Dies bedingt sowohl einen skalierbaren Elektrolyseur als auch eine ausreichend hohe Stromdichte des Prozesses. Viertens muss die ausreichende Verfügbarkeit der benötigten Materialien gesichert sein. Hochspezifische Katalysatoren, welche nur in komplizierten Laborverfahren hergestellt werden können, sind für eine großtechnische Anwendung tendenziell ungeeignet. Zuletzt muss die Technologie unter Berücksichtigung aller vorherigen Punkte wirtschaftlich sein, um von der freien Wirtschaft angenommen zu werden.

In allen Punkten wurden in den letzten Jahren Fortschritte erzielt. Mithilfe von Kupfer als Katalysator kann Ethen als Zielprodukt in signifikanten Mengen erzeugt werden. Gleichzeitig ist Kupfer kostengünstig und in großen Mengen, auch in Form von Nanopartikeln, verfügbar. Unter Anwendung der Pulsmethode konnte die Langzeitstabilität der CO₂-Reduktion zu Ethen außerdem signifikant erhöht werden. Unabhängig davon hat sich mit der Anwendung von Gasdiffusionselektroden in Flusszellen ein skalierbares System etabliert, welches in der Lage ist, die benötigten Stromdichten umzusetzen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die oben genannten Ansätze zusammenzufügen. Durch die Kombination aus Kupfer als kostengünstigem Katalysator, Gasdiffusionselektroden in einer Flusszelle und der Pulsmethode zum langzeitstabilen Betrieb soll am Ende dieser Arbeit ein System zur CO₂-Elektrolyse mit Potential zur Industrialisierung erarbeitet worden sein. Das konkrete Ziel der Arbeit ist eine über 100 h stabile CO₂-Elektrolyse.

Dabei sollen mindestens eine Faraday-Effizienz für Ethen von 35 % und eine Ethen-Teilstromdichte von 100 mA/cm^2 erreicht werden.

Die Arbeit teilt sich wie folgt ein. Zu Anfang werden Elektrolyse-Versuche an Kupferblechelektroden durchgeführt. Dafür wird ein am Lehrstuhl bereits etablierter Aufbau verwendet. Im Vergleich mit vorherigen Arbeiten am Lehrstuhl und einschlägiger Literatur soll die Ausgangslage erarbeitet werden.

Um ferner Gasdiffusionselektroden zu betreiben, wird anschließend ein Aufbau zur Verwendung einer Flusszelle realisiert. Vorerst werden in diesem aber als Zwischenschritt weiterhin Kupferblechelektroden verwendet. Das Verhalten der Elektroden in der neuen und der alten Elektrolyseur-Geometrie werden verglichen. Zusätzlich wird sichergestellt, dass die Pulsmethode auch in der Flusszelle seine positive Wirkung entfaltet.

Als nächstes wird der Aufbau modifiziert, um den Betrieb von GDEs zu ermöglichen. Da der Betrieb von GDEs sich grundlegend von den Blechen unterscheidet, werden an dieser Stelle auch grundlegende Betrachtungen und Einschätzungen zu den Betriebsparametern angeführt.

Im folgenden Kapitel wird die Anwendung von kohlenstoffbasierten GDEs behandelt. Das Elektrolyse-Verhalten der neuartigen Elektroden wird im Detail untersucht, sowohl in galvanostatischer als auch potentiostatischer Betriebsweise. Im Zuge dessen wird die Prozedur zur Präparation der GDEs optimiert und die Pulsmethode evaluiert.

Im letzten Kapitel werden die an kohlenstoffbasierten GDEs gesammelten Erfahrungen auf PTFE-basierte Elektroden angewendet. Dafür werden sowohl der Elektrolyseur als auch die Präparationsmethode für die GDEs erneut angepasst. Anschließend wird die Funktionalität der PTFE-basierten GDEs beleuchtet und deren Ethen-Selektivität sowie Langzeitstabilität erneut unter Anwendung konstanter Potentiale sowie der Pulsmethode evaluiert.

Zusammenfassend wird in dieser Arbeit der gesamte Weg von der CO_2 -Reduktion an einfachen Kupferblechelektroden in der H-Zelle bis hin zur hoch-performanten GDE in einem Flusszellen-Elektrolyseur behandelt. Der Fokus liegt durchweg auf der Konzeption des Elektrolyseurs, der Präparation der GDE und der Optimierung der Betriebsweise.

4 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden einige grundlegende Methoden dargelegt, welche im Zuge der Arbeit verwendet wurden. Details der Durchführung einzelner Experimente variieren zu stark, um an dieser Stelle verallgemeinert dargestellt zu werden. Im Folgenden werden jedoch einige übergreifend verwendete Prozeduren erläutert. Alle weiteren Details sind in den entsprechenden Kapiteln angeführt.

Tabellen zu den verwendeten Materialien, Chemikalien und Geräten sind dem Anhang zu entnehmen. Sowohl für die Herstellung von Lösungen als auch für Reinigungszwecke wurde ausschließlich Reinstwasser (Millipore) verwendet.

4.1 Vorbehandlung von Nafion-Membranen

Aus einem Bogen Nafion 117 wurde ein hinreichend großes Stück ausgeschnitten. Da Nafion quellfähig ist und sich abhängig von der Wasseraufnahme ausdehnt, konnte die Membran an dieser Stelle noch nicht in ihre finale Form gebracht werden. Sie wurde, angelehnt an ein Protokoll aus der Literatur [91], vorbehandelt wie folgt. Zuerst wurde die Membran 2 h lang in einer 3%igen H_2O_2 -Lösung bei 90 °C gebleicht. Anschließend wurde sie mit Reinstwasser gereinigt, erst durch Abspülen und anschließend 2 h in einem Reinstwasser-Bad bei 80 °C. Im Anschluss wurde die Membran zwecks Protonierung 1 h lang in eine 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei 80 °C gegeben. Nach erneutem Abspülen mit Reinstwasser folgte als letztes ein einstündiges Bad in KHCO_3 -Lösung bei 80 °C. Die Salzkonzentration orientierte sich dabei an der Katholyt-Konzentration der geplanten Versuche und betrug 0,1 M beziehungsweise 1 M. Nach der Reinigung wurde die Membran in einer frischen KHCO_3 -Lösung gleicher Konzentration gelagert. An diesem Punkt konnte auch die genaue Form der Membran zugeschnitten oder gestanzt werden.

4.2 Vorbehandlung von Kupferblechen zum Einsatz als Elektroden

Aus einem Kupferblech wurden Elektroden mit der entsprechenden Form via Drahterosion gefertigt. Die Form der Elektroden für den Einsatz in H- und Flusszelle ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Nach dem Prozess wurde die jeweilige Elektrode mit einem Ethanol getränkten Tuch gründlich gereinigt. Anschließend wurde sie mit einem SiC-Nassschleifpapier der Körnung 2400 allseitig angeschliffen und die Kanten abgerundet,

gefolgt von einer fünfminütigen Reinigung in Reinstwasser im Ultraschallbad. Dieser Prozess wurde mit einem weiteren SiC-Schleifpapier der Körnung 4000 wiederholt. Als finaler Schritt wurde die polierte Elektrode in einer 0,3 M Ammoniumperoxodisulfat-Lösung bei 80 °C 2 min lang chemisch geätzt. Sofort danach wurde die Elektrode gründlich mit Reinstwasser gereinigt, erst durch Abspülen und dann durch 5 min im Ultraschallbad. Um eine Oxidation der frischen Oberfläche zu vermeiden, wurde die Präparation der Elektroden, beginnend mit dem ersten Schleifschritt, erst unmittelbar vor dem Einsatz der Elektrode durchgeführt.

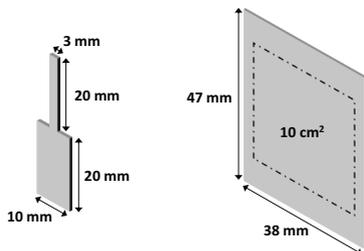


Abbildung 4.1: Maße der verwendeten Elektroden für die H-Zelle (links) und die Flusszelle (rechts). Die Stärke der Elektroden ist materialabhängig und daher nicht mit eingezeichnet. Das gestrichelte Quadrat auf der rechten Elektrode zeigt die exponierte, zur Elektrolyse verwendete Fläche.

4.3 Dropcasting Verfahren zur Präparation von Gasdiffusionselektroden

Unabhängig von der verwendeten GDL wurde das gleiche Dropcasting-Verfahren angewendet, um eine Katalysatorschicht aufzubringen. Zu Beginn wurde eine Tinte aus Kupfernanopartikeln, einer Nafion-Suspension und Isopropanol hergestellt. Die Mengen der Komponenten variieren und sind dem jeweiligen Kapitel zu entnehmen. Nach dem Einwiegen der entsprechenden Menge Kupfer und Nafion in ein Rollrandglas wurde rasch das Isopropanol via Eppendorf-Pipette zugegeben, das Rollrandglas verschlossen und die Mischung geschüttelt. Anschließend wurde die Tinte 30 min lang im Ultraschallbad dispergiert. Währenddessen wurde die zu verwendende GDL vorbereitet. Diese wurde mit Kapton-Klebeband ringsum auf einem formstabilen Substrat befestigt und auf einem Nivellier-Tisch eben ausgerichtet. Das so fixierte GDL-Stück war größer als die in Abbildung 4.1 gezeigten Maße für die Flusszelle. Nach Ablauf der 30 min wurde die Tinte mit einer Pasteurpipette gleichmäßig auf die GDL aufgetropft, bis diese vollständig mit Tinte bedeckt war. Die übrige Tinte wurde zurück in das Ultraschallbad gestellt. Nachdem überstehende Flüssigkeit vollständig von der GDL abgedampft war, wurde der Vorgang wiederholt, und zwar so oft, bis die Tinte gänzlich aufgebraucht war. Die fertig vorbereitete GDE wurde anschließend mindestens 60 min lang unter Stickstoff

getrocknet. Der Zeitraum zwischen Präparation und Einsatz der GDE betrug maximal einen Tag. In diesem Zeitraum wurde die GDE unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Unmittelbar vor dem Einsatz wurde die GDE auf die benötigten Maße zugeschnitten und die übrigen Ränder verworfen.

4.4 On-Line-Gaschromatographie

Der verwendete Gaschromatograph (GC) verfügte über einen Vor- und Hauptofen sowie zwei Detektoren mit unabhängigen Probenschleifen und Säulen. Dabei war auf dem ersten Kanal (WLD-Kanal) ein Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) verbaut, um Wasserstoff zu detektieren. Der zweite Kanal (FID-Kanal) war mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet, um C₁- und C₂-Produkte zu messen. Diesem vorgeschaltet war ein nickelbasierter Methanizer, um die zu detektierenden Kohlenwasserstoffe vor dem Detektor zu reduzieren. So konnten CO, Methan, Ethan und Ethen quantitativ bestimmt werden. Theoretisch hätte auf diesem Kanal auch CO₂ detektiert werden können, jedoch war die Konfiguration des Gerätes nicht geeignet, um die hohen auftretenden CO₂-Konzentrationen zu messen.

Die Probennahme geschah durch zwei 10-Port Ventile im Vorofen, welcher mit 80 °C beheizt war. Das Volumen der Probenschleife betrug auf beiden Kanälen 250 µL. Ebenfalls im Vorofen wurde eine Vortrennung über je eine Säule (Restek Hayesep Q, 2 m x 1 mm) vorgenommen. Somit konnte durch rechtzeitige Rückspülung verhindert werden, dass unerwünschte Komponenten wie Wasser in die Haupttrennsäule geraten. Die Haupttrennung fand im Hauptofen statt. Auf dem WLD-Kanal war hierfür eine Molsieb-Säule (Restek 5A Molsieb 2 m x 1 mm) verbaut, auf dem FID-Kanal eine Hayesep S (Restek, 2 m x 1 mm).

Während der Messung wurde der Hauptofen mit einem Temperaturprofil betrieben wie folgt. 3 min und 12 s lang wurde eine Temperatur von 40 °C gehalten. Anschließend wurde mit 70 °C/min auf 120 °C aufgeheizt, sodass die Zieltemperatur nach insgesamt 4 min und 21 s erreicht war. Diese wurde 19 s lang gehalten, bevor mit 125 °C/min über 12 s auf 95 °C abgekühlt wurde. Hintergrund dieses Profils war, dass während der anfänglichen Niedertemperaturphase Wasserstoff und C₁-Produkte ausreichend aufgelöst detektiert werden können. Anschließend wurde die Temperatur erhöht, um die Retentionszeit der C₂-Produkte zu verringern. Dadurch sank die Gesamtdauer einer Messung, was die zeitliche Auflösung der On-Line-Produktbestimmung erhöhte.

Die Vortrennung des WLD-Kanals wurde bereits nach 29 s zurückgespült, da über ihn nur Wasserstoff quantitativ bestimmt werden musste. Zudem musste zurückgespült werden, bevor Wasser die Vortrennung passieren konnte. Es wurde folglich sofort zurückgespült, nachdem der Wasserstoff die Vortrennung passiert hatte. Der FID-Kanal

wurde erst nach 2 min und 30 s zurückgespült, da zuvor alle zu messenden Kohlenwasserstoffe passieren mussten und Feuchtigkeit nicht so problematisch war wie beim WLD.

4.5 Potential- und Stromkontrolle

Die Potentialkontrolle während der potentiostatischen Versuche, beziehungsweise die Stromkontrolle während der galvanostatischen Versuche, wurde durch den Potentiostaten (PGSTAT302N, Metrohm) geregelt. Für die hohen Ströme beim Betrieb von GDEs war zusätzlich der zum Potentiostaten zugehörige 10 A Strom-Booster im Einsatz. Dieser konnte bis zu 10 A und 20 V, maximal aber 150 W leisten. In beiden Konfigurationen verfügte der Potentiostat über drei Elektroden für eine Drei-Elektroden-Anordnung. Er war in der Lage, den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode sowie das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einzustellen und aufzuzeichnen. Was nicht mit aufgezeichnet wurde, war die Zellspannung. Um diese aufzeichnen zu können, wurde im späteren Verlauf der Arbeit ein Digitalmultimeter (DMM) (2701/E, Keithley) parallel zum Potentiostaten an Arbeits- und Gegenelektrode geschaltet, um die Zellspannung abzugreifen.

Die zum Potentiostaten zugehörige Software verfügte über die Möglichkeit, Schleifen in den Verlauf einer Messprozedur einzubauen. Dies war von Vorteil, da während langwieriger Messungen mit hinreichender Auflösung mehr Datenpunkte anfallen konnten als der Arbeitsspeicher des zugehörigen Rechners fassen konnte. Aus diesem Grund wurden die Daten bei Langzeitmessungen periodisch (jede Stunde) abgespeichert.

Als Referenzelektrode wurde eine Silber / Silberchlorid (Ag/AgCl)-Elektrode (6.0724.140, Metrohm) in 3 M KCl-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf dieses Referenzsystem. Die Werte können über folgende Gleichung umgerechnet werden, um sich auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) zu beziehen [92]:

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,197 \text{ V} + 0,0591 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad (4.1)$$

4.6 Elektrolyse Versuche

Die verschiedenen Aufbauten, die zur Durchführung von Elektrolysen zum Einsatz kamen, werden in den jeweiligen Kapiteln im Detail vorgestellt. Unabhängig vom Aufbau werden an dieser Stelle die verschiedenen durchgeführten Elektrolyse-Arten erläutert sowie allgemeingültige Details zur Auswertung dargelegt.

Elektrolysen wurden in drei Varianten durchgeführt: Potential-Screenings, konstante Langzeitmessungen und gepulste Langzeitmessungen. Erstere waren wie folgt aufgebaut:

Für eine definierte Zeitspanne wurde ein Potential an die Kathode angelegt. Anschließend wurde eine Pause von definierter Länge eingelegt, in welcher kein Strom floss, das Potential aber weiter gemessen wurde. Sinn dieser Pause war, alle gebildeten Produkte aus dem Elektrolyse-System auszuspülen und vollständig quantitativ zu bestimmen. Diese beiden Schritte wurden beliebig oft unter Variation des Potentials wiederholt. Bei konstanten Langzeitversuchen wurden ein definiertes Potential oder eine definierte Stromdichte angelegt, bei gepulsten Versuchen wurde der Wert entsprechend moduliert. Der Verlauf solcher Elektrolysen wurde bereits in Kapitel 2 behandelt und ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Bei der Auswertung der Elektrolysen wurden aus den gemessenen Strömen und Produktkonzentrationen die jeweiligen Teilstromdichten und Faraday-Effizienzen berechnet. Hierfür wurden neben Gleichung (2.7) folgende weitere Gleichungen verwendet:

$$j_x = c_x \cdot \frac{\dot{V}_{\text{ges}} p F z_x}{R_G T A} \quad (4.2)$$

$$j_{\text{eff}} = \frac{I}{A} \quad (4.3)$$

Dabei entspricht x dem jeweiligen Produkt, j_x der entsprechenden Teilstromdichte, c_x der via GC gemessenen Konzentration des Produkts, \dot{V}_{ges} dem Gesamtgasfluss, p dem Druck, F der Faraday-Konstante, z_x der Äquivalenzahl der Halbreaktion des Produkts, R_G der allgemeinen Gaskonstante, T der Temperatur, A der Elektrodenoberfläche, j_{eff} der effektiven Stromdichte und I dem effektiven Strom.

Für die Werte von \dot{V}_{ges} , p und T wurden folgende Annahmen getroffen. Der Gesamtgasfluss \dot{V}_{ges} entsprach etwa dem eingestellten CO_2 -Gasfluss, etwaige Änderungen im Volumenstrom durch die Elektrolyse wurden vernachlässigt (näheres dazu ist in Kapitel 7.2 nachzulesen). Für p wurde der Standardwert von 1 atm oder 101300 Pa angenommen und für die Temperatur ein Wert von 20 °C oder 293,15 K vorausgesetzt.

Die gemessenen Werte c_x und I wurden allgemein als Mittelwert über einen definierten Zeitraum ermittelt. Der Mittelwert wurde über das Integral bestimmt. Liegt eine Intervallgrenze zwischen zwei Messpunkten, wurde zwischen diesen linear interpoliert.

Bei Potential-Screenings wurde der Strom über den gesamten Zeitraum jeder Potentialstufe gemittelt. Für die Konzentrationen der Produkte wurde über den Zeitraum der Potentialstufe plus die anschließende Pause integriert, der resultierende Wert aber nur durch die Zeitspanne der Potentialstufe geteilt, da die Produkte teils zeitversetzt aus dem System ausgespült wurden.

Bei Langzeitversuchen, unabhängig ob gepulst oder konstant, wurden sowohl Strom als auch Produktkonzentrationen über 120 s integriert. Hier wurde davon ausgegangen, dass etwaige Änderungen der Produktzusammensetzung langsam genug sind, sodass der zuvor angesprochene Zeitversatz bei der Messung der Produkte irrelevant war.

Bei den gepulsten Versuchen wirft die Mittelwertbestimmung des Stroms durch Integration scheinbar Probleme auf, da sowohl positive als auch negative Werte vorkommen, welche sich im Integral gegenseitig aufheben. Der resultierende Wert für den kathodischen Strom wäre folglich geringer, als wenn man lediglich die kathodischen Anteile mitteln würde. Es kann davon ausgegangen werden, dass die anodischen Prozesse während des Regenerationspulses größtenteils aus reversiblen Prozessen wie der Umpolung der Doppelschicht oder der reversiblen Teiloxidation der Kathodenoberfläche bestehen. Infolgedessen muss ein dem anodischen Wert entsprechender kathodischer Strom aufgewendet werden, um diese Prozesse wieder umzukehren. Unter dieser Annahme ist das partielle Aufheben des kathodischen Stroms durch die anodischen Anteile im Integral inhaltlich korrekt. Unabhängig davon ist es sinnvoll, über Regenerations- und Arbeitsimpulse gemeinsam zu integrieren, da die Auflösung der GC-Messungen nicht ausreicht, um die Pulse zu trennen. Im Vergleich zum kathodischen ist der anodische Anteil am Strom während der gepulsten Experimente in den folgenden Kapiteln ist sehr gering. Die Wahl der Methode zur Mittelung hat daher nur einen minimalen Einfluss auf die resultierenden Werte.

Anschließend konnten über die Gleichungen (2.7), (4.2) und (4.3) die Werte von j_x und folglich FE_x berechnet werden. Zusätzlich zu den Faraday-Effizienzen beziehungsweise Teilstromdichten wurden die jeweiligen Summen aller gemessenen Produkte FE_Σ respektive j_Σ berechnet.

5 Elektrolyse-Versuche an Kupferblechen in der H-Zelle

Der überwiegende Anteil der veröffentlichten Studien zur elektrochemischen CO₂-Reduktion wurde in H-Zellen durchgeführt. Sie bilden das Fundament des Stands der Technik in diesem Kontext. Um eine fundierte Ausgangslage für diese Arbeit zu schaffen, behandelt dieses Kapitel die CO₂-Elektrolyse in H-Zellen.

5.1 Charakterisierung der verwendeten Kupferbleche

Bei dem verwendeten Kupferblech handelt es sich um DHP-Kupfer. Dabei steht DHP für *deoxygenized high phosphorous* (dt. desoxidiert, hoher Phosphorgehalt). Es wurde bereits gezeigt, dass die genaue Zusammensetzung des verwendeten Blechs einen Einfluss auf das Elektrolyseverhalten hat [93 (S. 50–54)]. Aus diesem Grund wird das verwendete Blech im Folgenden bezüglich Zusammensetzung und Erscheinungsbild charakterisiert.

In Tabelle 5.1 sind die Daten zur Zusammensetzung der Bleche zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung des DHP-Kupferblechs nach DIN-Norm und mittels ICP-OES gemessen. Alle Prozentangaben beziehen sich auf die Massenanteile.

Element	Vorgaben nach DIN EN 1172:2012-02	Gehalt nach ICP-OES
Kupfer	min. 99,9 % inkl. Silber	≈100 %
Bismut	0,00 %	0,1 %
Phosphor	0,015 - 0,04 %	1,2 %
Blei	0,00 %	0,05 %
Silber	max. 0,015 %	0,00 %

Gelistet sind die Vorgaben für DHP-Kupfer nach der DIN-Norm EN 1172:2012-02 im Vergleich zu einer Messung der Zusammensetzung des verwendeten Kupfers mittels

optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)⁷. Die Norm schreibt vor, dass der Kupfer-Massengehalt mindestens 99,9 % betragen muss, einschließlich Silber bis maximal 0,015 %. Der Massenanteil von Phosphor muss zwischen 0,015 und 0,04 % liegen. Weitere Elemente sind nicht genannt. Die ICP-OES-Messung zeigt erwartungsgemäß hauptsächlich Kupfer. Der Phosphor-Massenanteil ist mit 1,2 % deutlich höher als die Norm fordert, zudem wurden Spuren von Bismut und Blei detektiert. Es kann festgehalten werden, dass das verwendete Kupferblech, primär durch einen erhöhten Phosphorgehalt, von der Norm abweicht.

Abbildung 5.1a zeigt ein Röntgendiffraktogramm (XRD) eines Kupferblechs⁸, welches zuvor wie in Kapitel 4.2 beschrieben geätzt wurde. Die Reflexe sind mit den jeweiligen Miller-Indizes beschriftet. Unter dem Diffraktogramm befinden sich in Form von senkrechten Linien die erwarteten 2θ -Werte für metallisches Kupfer laut Referenz (PDF-Datenbank, Pattern 00-004-0836).

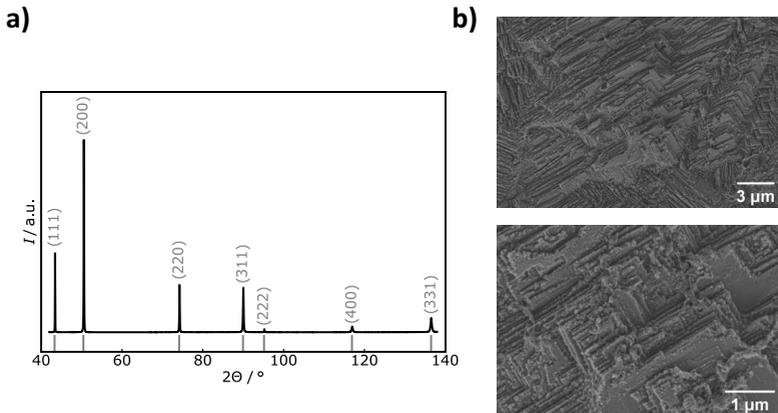


Abbildung 5.1: a) Indiziertes Röntgendiffraktogramm des verwendeten Kupferblechs. Unterhalb ist die Reflexposition nach Referenz (PDF-Datenbank, Pattern 00-004-0836) angegeben. b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche des geätzten Kupferblechs in zwei verschiedenen Vergrößerungen.

⁷ Die ICP-OES Messungen wurden von Birgit Brunner am LS CVT der Universität Bayreuth durchgeführt. Ich bedanke mich herzlich dafür.

⁸ Die XRD-Messungen wurden unter meiner Anleitung von Linus Hager durchgeführt. Das Messgerät wurde vom Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt. REM-Untersuchungen wurden von Angelika Mergner im KeyLab *Electron and Optical Microscopy* durchgeführt. Vielen Dank allen Beteiligten.

Das Diffraktogramm zeigt erwartungsgemäß phasenreines Kupfer. Auffällig ist, dass der (200)-Reflex die maximale Intensität zeigt, anstatt wie üblich der (111)-Reflex [94]. Dennoch gibt es Fälle, in denen polykristalline Kupferoberflächen fast ausschließlich die (200)-Facette zeigen [95]. Dies deutet auf eine Vorzugsorientierung hin und legt nahe, dass die (200)-Facette vermehrt an der Oberfläche vorkommt [96]. Die Abwesenheit von weiteren Reflexen ist ein Indiz dafür, dass die Probe trotz des oxidativen Ätzverfahrens keine signifikante Oxidschicht aufweist.

Abbildung 5.1b zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des DHP-Kupferblechs in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Eine terrassenartige Struktur des Kupfers ist zu erkennen. An den Kanten der Terrassen finden sich vermehrt kubische Kupfernanokristalle. Die Rauheit der Oberfläche ist hoch, wie aufgrund des Ätzverfahrens zu erwarten ist. Damit ist die Gesamtoberfläche des Bleches höher als bei einem Einkristall oder einer polierten Probe.

Zusammenfassend bestehen die Bleche aus phosphorhaltigem Kupfer, welches nach Anwendung des Ätzverfahrens eine raue, von der (200)-Facette dominierte, nicht oxidierte Oberfläche besitzt.

5.2 Aufbau der H-Zelle

Zur Durchführung der Elektrolyse-Versuche wurde eine H-Zelle verwendet. Sowohl diese als auch die zugehörige Peripherie wurde bereits durch Andreas Engelbrecht im Rahmen seiner Promotion am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien entwickelt [93 (S. 22–32)]. Die Funktionsweise des Aufbaus soll in diesem Kapitel daher nur kurz erläutert werden. Der Aufbau ist schematisch dargestellt in Abbildung 5.2.

Die H-Zelle besitzt zwei Kompartimente, welche den Anodenraum (links) und den Kathodenraum (rechts) bilden. Sie sind mit Anolyt respektive Katholyt gefüllt. Eine Membran aus Nafion trennt die beiden Kompartimente voneinander und ermöglicht die Verwendung von unterschiedlichen Lösungen für Katholyt (0,1 M KHCO_3) und Anolyt (1 M KHCO_3). In beiden Kompartimenten befindet sich je ein Rührfisch für die kontinuierliche Durchmischung des jeweiligen Elektrolyten. Die Rührfische werden durch Magnetrührer unter der Zelle in Rotation versetzt. Die H-Zelle ist aus doppelwandigem Glas gefertigt. An die Hohlwand ist der Kühlkreislauf eines Kryostaten angeschlossen, um die Temperierung der Systems zu ermöglichen. Der zugehörige Temperaturfühler befindet sich im Anolyt-Kompartiment. Er ist mit Teflon ummantelt um Inertheit sicherzustellen.

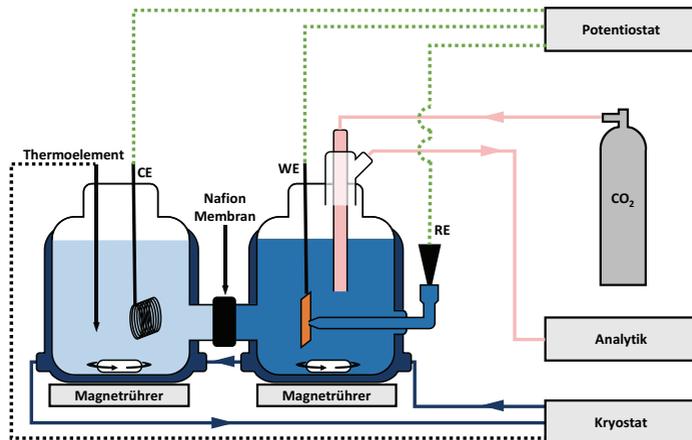


Abbildung 5.2: Darstellung der verwendeten H-Zelle inklusive Peripherie. Dabei sind Gasleitungen in rosa, die Leitungen der Kühlung in dunkelblau dargestellt. Elektrische Verbindungen sind gestrichelt eingezeichnet; schwarz ist die Kontaktierung des Thermoelements und grün sind die Zuleitungen des Potentiostaten.

Im Anolyt-Kompartiment befindet sich außerdem eine Platinwendel als Gegenelektrode. Das Ende des Platindrahts wird aus der Zelle hinausgeführt, wo es kontaktiert werden kann. Das Kompartiment besitzt eine Öffnung zur Raumluft, damit während der Elektrolyse entstehender Sauerstoff entweichen kann und sich kein Druck aufbaut.

Im Kathodenraum befinden sich drei Bauteile. Erstens beinhaltet er die Kathode. Diese besitzt eine Nase (vergleiche Abbildung 4.1), welche innerhalb der Zelle durch eine Klemme kontaktiert wird. Zuleitung, Klemme und Nase der Elektrode sind mit Teflonband umwickelt, um sie von der Elektrolyse zu isolieren. Die resultierende Elektrode hat die Maße 10 mm x 20 mm und eine Dicke von 0,5 mm. Die exponierte Fläche ergibt sich als Summe der Flächen von Vorder- und Rückseite sowie der Kanten und beträgt $4,06 \text{ cm}^2$.

Des Weiteren befindet sich eine Luggin-Kapillare im Kathodenraum. Diese ist mit Katholyt gefüllt und mit der Spitze nahe an der Arbeitselektrode ausgerichtet, gegenüber der Gegenelektrode. Durch eine dichtende Verschraubung wird die Kapillare von außen in die Zelle eingeführt. So kann außerhalb der Zelle eine Referenzelektrode installiert werden. Diese wiederum befindet sich in einem Reservoir gefüllt mit 3 M KCl. Eine Fritte verbindet die Referenzelektrode mit der Luggin-Kapillare, ohne den Austausch der Salze zu ermöglichen.

Zuletzt befindet sich ein doppelwandiges Rohr im Kathodenraum. Das innere Rohr reicht hinunter bis in den Elektrolyten. Durch dieses wird CO_2 durch den Katholyten geblubbert, um ihn mit CO_2 zu sättigen. Reaktionsprodukte der Elektrolyse sowie nicht verbrauchtes CO_2 entweichen anschließend über das äußere Rohr und werden zur Analytik geleitet. Um die Produkte vollständig quantitativ bestimmen zu können, ist das Katholyt-Kompartiment verschlossen, sodass das gesamte Gas zur Analytik gelangt.

Die CO_2 -Versorgung ist über eine Druckgasflasche und nachfolgenden Masseflussregler realisiert. Bei der Elektrolyse werden 100 mL/min CO_2 eingespeist. Die bereits angesprochene Analytik besteht aus einem Gaschromatographen und anschließend einem Masseflussmessgerät. Erster dient zur quantitativen Bestimmung der Produkte. Seine genaue Funktionsweise ist in Kapitel 4.4 beschrieben. Mithilfe des Masseflussmessgeräts kann der Gesamtgasstrom überprüft werden, um etwaige Leckagen zu erkennen.

Die Stromversorgung wird durch den Potentiostaten in einer Drei-Elektroden-Anordnung realisiert.

5.3 Potentialabhängigkeit der Produktverteilung während der Elektrolyse

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, sind diverse Produkte bei der CO_2 -Elektrolyse an Kupfer möglich, wobei die Produktverteilung unter anderem abhängig vom an der Elektrode angelegten Potential ist. Um diese Abhängigkeit für die Kupferblechelektroden zu untersuchen, wurden Potential-Screenings durchgeführt. Das jeweilige Potential wurde dabei 0,5 h lang gehalten, gefolgt von einer halbstündigen Pause, in welcher das OCP gehalten wurde. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse einer solchen Elektrolyse im Bereich zwischen -1,45 und -1,85 V gegen Ag/AgCl. Das obere Teilbild zeigt die resultierenden Faraday-Effizienzen für die quantitativ bestimmten Produkte, das untere Teilbild die entsprechenden Stromdichten.

Einschub zur Semantik: Die Stromdichte bei negativen Potentialen ist per Definition negativ. Wenn mehr Strom fließt, wird die Stromdichte folglich negativer und damit mathematisch gesehen kleiner. Es ist aber in diesem Falle intuitiver, von einer „größeren Stromdichte“ zu sprechen. Um die Lesbarkeit der Arbeit zu erhalten, wird daher im Fließtext auf das negative Vorzeichen verzichtet. In den wenigen Fällen, in welchen tatsächlich positive (anodische) Stromdichten auftreten, wird dies im Text verdeutlicht.

Betrachtet man zu Beginn die effektive Stromdichte (grau), so ist zu erkennen, dass diese mit zunehmend negativem Potential zunimmt. Diese Zunahme ist in der logarithmischen Darstellung nahezu linear, was eine exponentielle Abhängigkeit zwischen Strom und Spannung nahelegt, wie sie aufgrund der Butler-Volmer-Gleichung zu erwarten ist. Über den gesamten Bereich liegt die Stromdichte in einem Bereich zwischen 1 und 100 mA/cm².

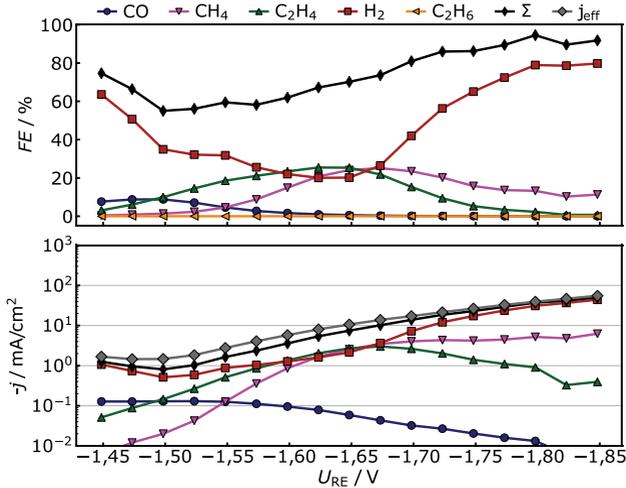


Abbildung 5.3: Potentialabhängigkeit der Faraday-Effizienzen und der Teilstromdichten bei der CO_2 -Elektrolyse an Kupferblechen in der H-Zelle.

Die Faraday-Effizienz für Ethen (grün) zeigt ein Maximum von 25 % zwischen -1,625 und -1,65 V. Abseits dieses Bereiches sinkt die Ethen-Selektivität beiderseits ab. Betrachtet man zudem die entsprechende Stromdichte, so ist deutlich zu erkennen, dass bei zunehmend negativen Potentialen die Stromdichte für Ethen abnimmt, obwohl die effektive Stromdichte steigt.

Methan (magenta) zeigt, ähnlich wie Ethen, ein Maximum in der Kurve der Faraday-Effizienz. Dieses ist im Vergleich aber zu negativeren Potentialen (25 % bei -1,675 V) verschoben. Hinsichtlich der Stromdichte lässt sich erkennen, dass diese auch rechts des Faraday-Effizienz-Maximums noch steigt, jedoch in geringerem Maße als die Gesamtstromdichte.

Kohlenstoffmonoxid (blau) zeigt einen andersartigen Verlauf als die vorherigen Produkte. Die Faraday-Effizienz und die Stromdichte nehmen zu negativeren Potentialen hin stetig ab. Außerdem entsteht es in bedeutend geringerem Maße.

Ethan (gelb) entsteht nicht in messbaren Mengen.

Betrachtet man die Kurve der Faraday-Effizienz für Wasserstoff (rot), so ist ein Minimum zu erkennen, welches etwa beim selben Potential auftritt, wie die Maxima von Ethen und Methan. Abseits dessen steigt die Faraday-Effizienz für Wasserstoff beiderseits auf Werte deutlich über 50 % an. Die Stromdichte steigt mit negativeren Potentialen an.

Die summierte Faraday-Effizienz über alle gemessenen Produkte (schwarz) variiert ebenfalls und befindet sich in einem Bereich zwischen 55 und 95 %. Dass diese teils signifikant geringer ist als die zu erwarteten 100 % kann dadurch erklärt werden, dass flüssige Produkte, welche während der Elektrolyse entstehen, nicht berücksichtigt werden.

Zusammenfassend zeigt sich folgendes Bild. Im Bereich um $-1,65$ V ergibt sich ein Optimum für die CO_2 -Elektrolyse zu Ethen, wobei leicht negativere Potentiale tendenziell Methan bevorzugen. Kohlenstoffmonoxid entsteht bei etwas weniger negativen Potentialen. Beiderseits des Optimums dominiert bei größerer Abweichung des Potentials die Wasserstoffproduktion. Betrachtet man die Standardpotentiale von CO, Methan und Ethen in Tabelle 2.1, so wäre thermodynamisch betrachtet eine entgegengesetzte Reihenfolge zu erwarten. In Kapitel 2.2.1 wurde jedoch bereits darauf hingewiesen, dass die Standardpotentiale nur bedingt auf die Praxis zu übertragen sind. Die in Abbildung 5.3 zu erkennenden Trends stimmen mit den von Engelbrecht beobachteten Werten [93 (S. 53)] überein, auch hinsichtlich der erreichten Stromdichten. Auch Hori et al. kommen zu demselben Ergebnis [97].

Die CO_2 -Elektrolyse an DHP-Kupferblechen in der H-Zelle wurde bereits von Engelbrecht tiefgreifend untersucht, weshalb an dieser Stelle keine weiteren Experimente in der H-Zelle präsentiert werden. Stattdessen wird sich im folgenden Kapitel mit dem Übergang zum Betrieb einer Flusszelle beschäftigt.

6 Aufbau und Anwendung eines Flusszellen-Setups für die CO₂-Elektrolyse an Kupferblechen

Um für kommende Kapitel GDEs zu betreiben, ist eine Flusszelle die geeignetste Wahl. Im Vergleich zur H-Zelle ändern sich durch diese jedoch grundlegend die Bedingungen für die Elektrolyse. Neben geometrischen Unterschieden fließt der Elektrolyt in der Flusszelle entlang der Elektrode, während in der H-Zelle lediglich ein Rührer für eine undefinierte Bewegung im Elektrolyten sorgt. Zusammen mit der GDE als andersartigem Elektrodenkonzept verbleiben wenig Parallelen zum Kupferblech in der H-Zelle. Aufgrund der großen Unterschiede wird daher als Zwischenschritt zunächst ein Flusszellen-Aufbau für die Verwendung der bereits bekannten Kupferbleche als Elektroden realisiert.

6.1 Aufbau und Funktionsweise der Flusszelle für den Einsatz von Kupferblechen

Die verwendete Flusszelle ist ein kommerzielles Modell (Micro Flow Cell von Electrocell in der „Siemens Modification“-Variante). Sie ist schichtweise aus diversen Bauteilen zusammengesetzt, sodass sie in verschiedenen Konfigurationen verwendet werden kann. Für die Verwendung von Blechen besteht sie aus folgenden Hauptkomponenten. Neben der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode beinhaltet diese zwei Flusskanäle für Anolyt und Katholyt, welche durch eine Membran getrennt werden. Die Komponenten werden zusammen mit zwei Endplatten und diversen Flachdichtungen zu einer Zelle verschraubt. Eine Explosionszeichnung der Zelle ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

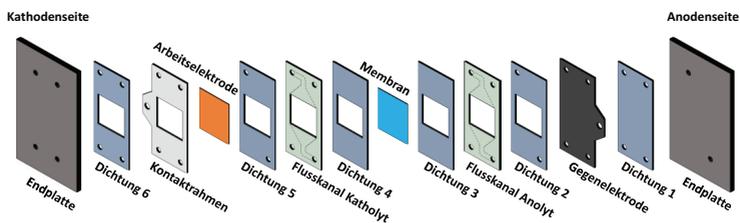


Abbildung 6.1: Explosionszeichnung der Flusszelle in der 2-Kanal-Konfiguration für den Betrieb von Kupferblechelektroden. Die sechs Verschraubungen zwischen den beiden Endplatten sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

Die Endplatte auf der Anodenseite (Abbildung 6.1 ganz rechts) besitzt lediglich zwei Durchlässe für den Ein- und Auslass des Anolyten. Darauf folgt eine Flachdichtung (Dichtung 1) mit runden Durchlässen für den Anolyten und anschließend die Gegenelektrode. Diese besteht aus einem Iridium-Metall-Mischoxid (Ir-MMO), einem für die Sauerstoffevolution geeigneten Katalysatormaterial. Sie besitzt außerdem eine seitliche Nase zwecks Kontaktierung und ebenfalls Durchlässe für den Anolyten⁹. Es folgt eine weitere Dichtung (Dichtung 2), die neben den Durchlässen für den Anolyten einen rechteckigen Ausschnitt in der Mitte besitzt. In diesem Fenster ist die Gegenelektrode dem Anolyten ausgesetzt. Das nächste Bauteil ist ein Flusskanal. Er verbindet das mittige Fenster mit dem Ein- und Auslass des Anolyten durch eine eingelassene Vertiefung. Eine weitere Dichtung (Dichtung 3), welche zwar ein Fenster aber keinen Anolyt-Durchlass besitzt, schließt den Anolyt-Kreislauf ab. Das Fenster sorgt für Kontakt zwischen dem Anolyten und der auf die Dichtung folgenden Membran. Diese besteht aus Nafion 117 und fungiert als Diaphragma zwischen Anolyt und Katholyt.

Die Gegenseite (Abbildung 6.1 links) beginnt ebenfalls mit einer Endplatte. Diese hat vier Ein- und Auslässe, da durch diese sowohl die Katholyt- als auch (für den GDE Betrieb) eine Gasversorgung möglich sind. In dieser Konfiguration werden jedoch lediglich die Durchlässe oben links und unten rechts verwendet, da bei der Verwendung der Kupferblechelektroden keine Gasversorgung nötig ist. Die Endplatte wird gefolgt von einer Dichtung (Dichtung 6) und anschließend dem Kontaktrahmen. Die Zelle ist für die Verwendung von Arbeitselektroden der Maße 47 mm x 38 mm ausgelegt (vergleiche Abbildung 4.1). Diese werden gänzlich in der Zelle eingeschlossen, der Kontaktrahmen ermöglicht daher die Kontaktierung von außen. Besagte Arbeitselektrode folgt auf den Kontaktrahmen. Hinter dieser sitzen Dichtung 5, ein Flussrahmen und eine weitere Dichtung (Dichtung 4) vor der Membran. Die drei Bauteile sind spiegelsymmetrisch zur Anodenseite angeordnet und bilden das Katholyt-Kompartiment.

Nicht in der Zeichnung enthalten sind vier Führungs-Pins, welche die korrekte Ausrichtung der einzelnen Bauteile sicherstellen sowie sechs Schrauben, die die beiden Endplatten zusammenziehen. Außerdem sind in die Bohrungen der Endplatten Gewinde eingelassen, um Zu- und Ableitungen zu installieren.

Die beschriebene Zelle ist das Herzstück eines größeren Systems, gezeigt in Abbildung 6.2. Die Zelle wird über zwei separate Kreisläufe mit Anolyt und Katholyt aus je einem

⁹ Einige Bauteile haben mehr Durchlässe als benötigt oder ein Fenster, welches zwecklos erscheint. Das liegt darin begründet, dass die Zelle auch in anderen Konfigurationen betrieben werden kann und die Bauteile dann weitere Funktionen erfüllen müssen.

Reservoir versorgt. Anolyt und Katholyt bestehen aus 1 M respektive 0,1 M KHCO₃ in Wasser, analog zu den in Kapitel 5.3 verwendeten Lösungen. Je 800 mL befinden sich in zwei getrennten Reservoirs und werden über je eine Magnetkreislampe (March M1) mit 15 L/h gefördert. Beiderseits ist der Einlass am unteren Ende der Zelle, sodass die Flüssigkeiten von unten nach oben fließen. Dadurch werden bei der Elektrolyse entstehende Gasblasen mit abtransportiert und im jeweiligen Elektrolytreservoir abgeschieden.

Durch den Katholyten werden 100 mL/min CO₂ geblubbert, um ihn zu sättigen. Analog zur H-Zelle ist das Katholyt-Reservoir gasdicht und mit dem Gaschromatographen verbunden. Somit werden die an der Kathode gebildeten Produkte vom überschüssigen CO₂ zum Gaschromatographen gespült. Das Anolyt-Reservoir hingegen ist offen, um gebildeten Sauerstoff entweichen lassen zu können.

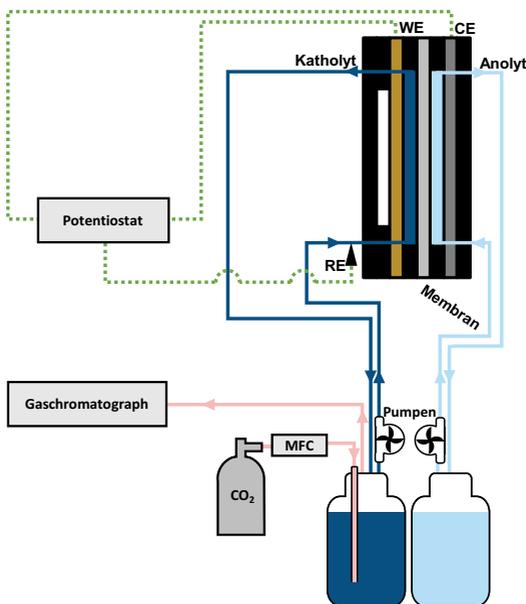


Abbildung 6.2: Darstellung des Gesamtsystems zur CO₂-Elektrolyse an Kupferblechelen in der Flusszelle.

Die Referenzelektrode ist mit einem T-Stück in der Katholyt-Zuleitung zur Zelle installiert. Die Zuleitung wirkt somit als Luggin-Kapillare und greift das Potential nahe der Oberfläche der Arbeitselektrode ab. Der Potentiostat in einer Drei-Elektroden-Anordnung kontrolliert die Elektrolyse.

6.2 Potentialabhängigkeit der CO₂-Elektrolyse im Vergleich zur H-Zelle

Um einen direkten Vergleich zu den Experimenten in der H-Zelle zu ziehen, wurden in diesem Aufbau ebenfalls Potential-Screenings durchgeführt. Da das Material der Arbeitselektrode sowie die verwendeten Lösungen für Katholyt und Anolyt identisch zu dem Versuch aus Kapitel 5.3 sind, ist ein ähnlicher Verlauf zu erwarten. Der Verlauf einer entsprechenden Elektrolyse mit Potentialen zwischen -1,0 und -1,6 V ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Dabei wurden die entsprechenden Potentiale je 30 min lang gehalten, dazwischen wurde je eine Pause von 1 h eingelegt. Die Pause ist länger als bei dem Potential-Screening Versuch in der H-Zelle (Abbildung 5.3), da durch die größeren Reservoirs mehr Gas im System verweilt, weshalb mehr Zeit benötigt wird, um alle Produktgase aus dem System auszuspülen.

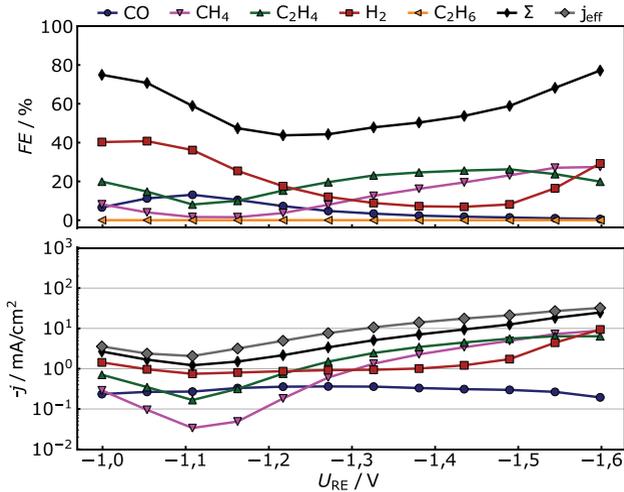


Abbildung 6.3: Potential-Screening an einem Kupferblech in der Flusszelle. Dargestellt sind Faraday-Effizienzen (oben) und Teilstromdichten (unten) für die gasförmigen Produkte.

Vergleicht man die Ergebnisse mit Abbildung 5.3, so zeigen sich viele Parallelen. Auch hier ist ein Ethen-Optimum zu erkennen, bei negativeren Potentialen dominiert Methan. Die maximale Faraday-Effizienz liegt mit 26 % für Ethen und 27 % für Methan ebenfalls im selben Bereich. Die HER nimmt auch beiderseits des Optimums zu, wie bereits in der H-Zelle beobachtet. Die CO-Bildung ist in der Flusszelle wie in der H-Zelle potentialunabhängig gering, mit einem Maximum bei weniger negativen Potentialen im Vergleich zum Ethen-Optimum. Die Summe der gemessenen Faraday-Effizienzen bleibt auch in der Flusszelle deutlich unter 100 % mit einem Minimum bei etwas weniger

negativen Potentialen in Bezug auf das Ethen-Optimum. Die Gesamtströme bewegen sich über den kompletten Versuchsbereich zwischen 1 und 100 mA/cm², was sich ebenso mit Abbildung 5.3 deckt.

Der große Unterschied zwischen den beiden Versuchen ist die quantitative Abhängigkeit des Potentials. Die Potential-Skala scheint bei den Versuchen in der Flusszelle um 150 mV hin zu weniger negativeren Potentialen verschoben. Mehrere Gründe können für dieses Phänomen verantwortlich sein. Zum einen wird anstatt einer echten Luggin-Kapillare die Katholyt-Zuleitung als solche zweckentfremdet. Folglich wird das Potential unterhalb der Elektrode abgegriffen und nicht mittig rückseitig der Elektrode. Diese geometrischen Unterschiede haben einen direkten Einfluss auf den IR-Drop und können einen Potentialunterschied verursachen. Außerdem ist Abbildung 6.1 zu entnehmen, dass der Elektrolyt zwischen Referenz- und Arbeitselektrode den Kontaktrahmen passiert und folglich kontaktiert. Auch wenn die Kontaktfläche im Vergleich zur Arbeitselektrode sehr gering ist, kann der Kontakt des Titans die Potentialmessung verfälschen. Zusammenfassend ist eine Verschiebung der Potentialskala nicht verwunderlich, und die prinzipiellen Trends der Produktverteilung stimmen gut zwischen H-Zelle und Flusszelle überein.

6.3 Langzeitversuche an Kupferblechen

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, neigt die CO₂-Reduktion speziell an kupferbasierten Elektroden zur Deaktivierung über die Zeit. In diesem Kapitel werden deshalb Tests über längere Zeiträume beim selben Potential durchgeführt.

6.3.1 Versuche bei konstantem Potential

Abbildung 6.4 zeigt die Ergebnisse einer Elektrolyse, bei welcher über 16 h ein Potential von -1,38 V angelegt wurde. Die resultierende effektive Stromdichte beträgt zu Beginn 25 mA/cm², sinkt über die 16 h Versuchslaufzeit aber auf 15 mA/cm² ab. Die Summe der gemessenen Faraday-Effizienzen bleibt konstant bei 70 – 80 %.

Dabei entstehen primär Ethen, Methan und Wasserstoff. Während Wasserstoff über das gesamte Experiment hinweg bei etwa 20 % Faraday-Effizienz bleibt, steigt die Faraday-Effizienz für Methan über die ersten 8 h und stabilisiert sich anschließend auf einem Niveau von 50 %. Die Faraday-Effizienz für Ethen erreicht nach 2 h ein Maximum von 25 % und fällt danach stetig ab. Nach 9,5 h sinkt die Stromdichte für Ethen unter 1 mA/cm². CO entsteht über den gesamten Versuch hinweg in nicht relevanten Mengen; Ethan kann in Spuren zum Ende des Versuches beobachtet werden.

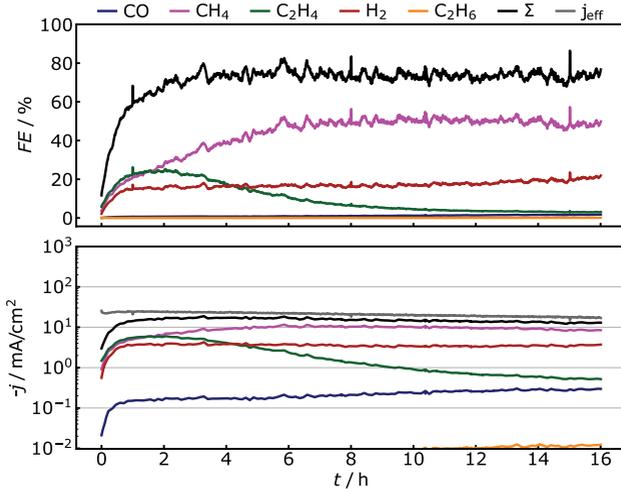


Abbildung 6.4: Darstellung der zeitlichen Verläufe der Faraday-Effizienzen und Stromdichten über den Verlauf von 16 h einer konstant potentiostatischen Elektrolyse an einem Kupferblech in der Flusszelle.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen ein überraschendes Verhalten für die Produktion von Methan und Wasserstoff. Zum einen ist die Methan-Produktion sehr hoch. Betrachtet man erneut Abbildung 6.3, so wäre zu erwarten, dass Methan bei dem gewählten Potential mit geringerer Faraday-Effizienz als Ethen gebildet wird. In der ersten Stunde des in Abbildung 6.4 gezeigten Versuches ist dies auch der Fall, danach jedoch steigt die Methan-Produktion auf Kosten des Ethens. Bei entsprechenden Experimenten in der H-Zelle wird ein anderes Verhalten beobachtet. Dort sinken die Faraday-Effizienzen für alle Produkte der CO_2 -Reduktion zugunsten der Wasserstoffevolution [20]. Letztere ist jedoch bei dem gezeigten Versuch stabil bei einer vergleichsweise geringen, durchschnittlichen Faraday-Effizienz von 17 %.

Isoliert betrachtet ist das Verhalten der Ethen-Erzeugung dennoch mit dem Verhalten in der H-Zelle vergleichbar. In beiden Fällen nimmt die zugehörige Faraday-Effizienz mit der Zeit kontinuierlich ab. Bei Engelbrecht et al. fällt die Stromdichte für Ethen bereits nach 2 h unter 1 mA/cm^2 . Dabei ist zu beachten, dass die Gesamtstromdichte mit maximal 10 mA/cm^2 um den Faktor 2,5 geringer ausfällt als in dem hier präsentierten Versuch, aber in der gleichen Größenordnung liegt. Auf einen erhöhten Stromfluss in der Flusszelle kann hier nicht geschlossen werden, da 25 mA/cm^2 auch in H-Zellen erreicht werden können [98].

Der höhere Stromfluss im Vergleich zu Engelbrecht et al. kann darauf hinweisen, dass das Potential an der Arbeitselektrode bei dem hier vorgestellten Versuch relativ gesehen negativer ausgefallen ist. Dies scheint auf den ersten Blick gegenintuitiv, da das angelegte Potential mit -1,6 V bei Engelbrecht negativer war. Jedoch weist bereits die in Kapitel 6.2 beobachtete Verschiebung der Potential-Skala darauf hin, dass die in der Flusszelle gemessenen Potentiale negativer sind als gemessen. Auch die hohe Methan-Selektivität unterstützt diese Hypothese, da Methan, verglichen mit Ethen, tendenziell bei negativeren Potentialen gebildet wird.

Alles in allem zeigt das DHP-Kupferblech ein ähnliches Verhalten in Fluss- und H-Zelle. Diskrepanzen könnten größtenteils auf Potentialunterschiede zurückzuführen sein. Trendweise stimmt indes vor allem die Entwicklung der Ethen-Produktion über die Zeit sehr gut überein, da in beiden Fällen eine Deaktivierung beobachtet werden kann.

6.3.2 Anwendung der Pulsmethode auf Blechelektroden in der Flusszelle

Um der Deaktivierung der Ethen-Produktion bei der CO₂-Elektrolyse an Kupferblechen entgegenzuwirken, wird in diesem Kapitel die Pulsmethode eingesetzt. An den verwendeten Kupferblechen kam die Methode bereits erfolgreich zum Einsatz, jedoch in einer H-Zelle [20]. Aus dem vorigen Kapitel wird ersichtlich, dass der Wechsel zur Flusszelle Änderungen mit sich bringt. Folglich muss die Pulsmethode erneut evaluiert werden.

Gepulste Versuche wurden potentiostatisch durchgeführt. Dabei wurde für das Arbeitspotential analog zu den konstanten Versuchen ein Wert von -1,38 V angenommen. Die Zeitintervalle der unterschiedlichen Impulse wurden an die Arbeit von Engelbrecht et al. angepasst und betragen 25 s für den Arbeitsimpuls und 5 s für den Regenerationsimpuls [20]. Das Regenerationspotential betrug in besagter Arbeit -0,33 V. Dieses konnte für die gepulste Elektrolyse in der Flusszelle nicht übernommen werden, da es deutlich zu anodisch ist. Bereits das erheblich negativere Regenerationspotential von -0,6 V führte zur oxidativen Auflösung der Kupferelektrode, angezeigt durch eine Blaufärbung des Katholyten. Zur erfolgreichen Durchführung mussten Potentiale von -0,9 V und negativer eingesetzt werden. Abbildung 6.5 zeigt einen Versuch mit einem Regenerationspotential von -1,0 V über 16 h.

Auch bei diesem Versuch entstehen primär Methan, Ethen und Wasserstoff mit maximalen Faraday-Effizienzen von 41 %, 23 % respektive 25 %. Nach einer Anfangsphase von 2 h bleiben diese Werte nahezu konstant, sodass die durchschnittlichen Faraday-Effizienzen für Methan bei 33 %, für Ethen bei 19 % und für Wasserstoff bei 18 % liegen. CO wird ebenfalls konstant, jedoch in vernachlässigbaren Mengen gebildet. Die Summe

der Faraday-Effizienzen bleibt nach besagter Einfahrphase ebenfalls konstant und schwankt um einen Wert von 70 %.

Die effektive Stromdichte steigt während der Anfangsphase ebenfalls an, erreicht aber bereits nach 1 h den Maximalwert von 27 mA/cm^2 . Im Laufe des Experiments sinkt die Stromdichte kontinuierlich auf 21 mA/cm^2 ab. Die Teilstromdichte der einzelnen Produkte zeigt einen ähnlichen Verlauf. Dabei werden maximal 8 mA/cm^2 in Methan und je 4 mA/cm^2 in Ethen und Wasserstoff umgesetzt.

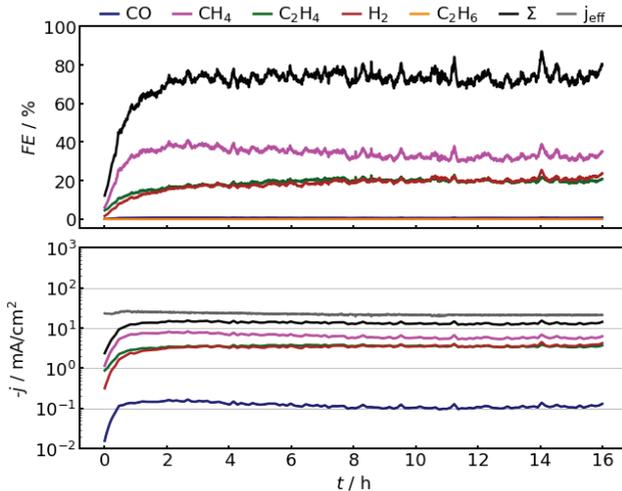


Abbildung 6.5: Ergebnisse einer gepulsten Elektrolyse an einer Kupferblechelektrode in der Flusszelle. Der Arbeitsimpuls wurde 25 s lang bei einem Potential von $-1,38 \text{ V}$, der Regenerationsimpuls 5 s lang bei $-1,0 \text{ V}$ angelegt.

Im Vergleich zum konstanten Versuch in Abbildung 6.4 werden ähnliche Faraday-Effizienzen und Stromdichten erreicht, sowohl in Summe als auch in Bezug auf die einzelnen Produkte. Der deutliche Unterschied zwischen den beiden Experimenten ist die Stabilität der gepulsten Elektrolyse. Langfristig steigt dadurch die Ethen-Selektivität deutlich, die Stromdichte sinkt nach der Anfangsphase nicht mehr unter einen Wert von 3 mA/cm^2 . Die Methan- und Wasserstoffproduktion sind geringfügig niedriger.

In Summe ist der erwartete stabilisierende Effekt der Pulsmethode klar erkennbar. Um diesen weiter zu verdeutlichen, wurde ein zweigeteiltes Experiment durchgeführt. Der erste Teil bestand aus einer konstanten, achtstündigen Elektrolyse bei $-1,38 \text{ V}$,

vergleichbar zu Abbildung 6.4. Anschließend wurde weitere 8 h lang mit demselben Programm wie in Abbildung 6.5 gepulst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

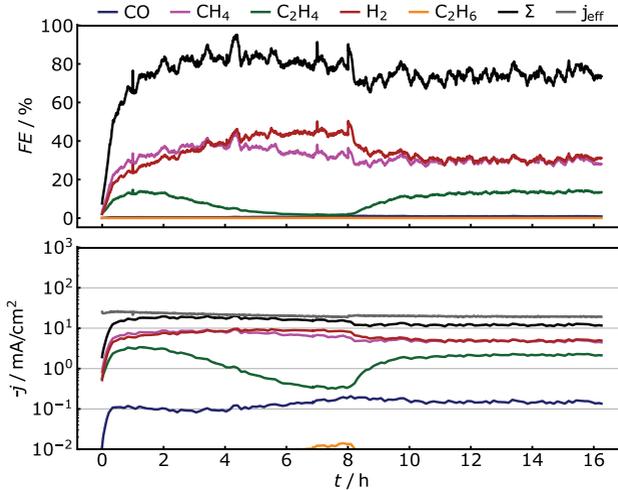


Abbildung 6.6: Verläufe der Faraday-Effizienz und Stromdichte während eines zweigeteilten Versuchs. Die ersten 8 h wurden mit konstantem Potential (-1,38V) durchgeführt, anschließend wurde 8 h lang gepulst (25 s -1,38 V; 5 s -1,0V).

Betrachtet man die erste Hälfte des Versuchs, so fällt auf, dass im Vergleich zu Abbildung 6.4 deutlich mehr Wasserstoff und etwas weniger Methan und Ethen entstehen. Für dieses Verhalten gibt es derzeit keine Begründung, es ist vermutlich auf experimentelle Unterschiede bei der Präparation der Elektroden zurückzuführen. Vergleichbar ist aber der grundsätzliche Verlauf. Die Faraday-Effizienz und Teilstromdichte für Ethen zeigen auch hier nach einer Anfangsphase ein Maximum, anschließend wird die Ethen-Produktion aber kontinuierlich geringer. Zum Ende der konstanten Hälfte des Versuchs entstehen nur noch vernachlässigbare Mengen an Ethen, hauptsächlich werden Methan und Wasserstoff produziert. Binnen der ersten 2 h der gepulsten Hälfte des Versuchs tritt eine Änderung ein. Durch das Pulsen wird in diesem Zeitraum die Teilstromdichte für Ethen von 0,5 auf 2 mA/cm² erhöht. Im Gegenzug sinken die Faraday-Effizienz und die Teilstromdichte für Methan und Wasserstoff leicht.

Der Versuch zeigt, dass die Pulsmethode nicht nur in der Lage ist, die Aktivität zur Ethen-Erzeugung während der Elektrolyse aufrecht zu erhalten. Durch das Pulsen kann zudem eine bereits deaktivierte Elektrode reaktiviert werden. Dieses Verhalten ist in der Literatur bis dato nicht gezeigt worden und gibt einige Hinweise auf den Mechanismus

der Pulsmethode. Da eine Reaktivierung möglich ist, kann ausgeschlossen werden, dass die Wirkungsweise der Pulsmethode hauptsächlich auf dem Verhindern von irreversiblen Prozessen beruht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Transfer von der H-Zelle auf die Flusszelle unter Einsatz der etablierten Kupferblechelektroden erfolgreich war. Faraday-Effizienzen und (Teil-) Stromdichten während der Elektrolyse in der Flusszelle sind vergleichbar mit entsprechenden Experimenten in der H-Zelle. Dies gilt sowohl für deren Größenordnung als auch für deren potentialabhängigen und zeitlichen Verlauf.

Zwei Unterschiede sind dennoch auffällig. Zum einen scheint die Potentialskala in Bezug auf den Selektivitätsverlauf der Elektrolyse verschoben, was vermutlich auf geometrische Unterschiede zurückzuführen ist. Zum anderen ist bei Langzeitversuchen eine deutlich höhere Methan-Produktion zu beobachten. Dies kann auf ein nicht optimal gewähltes Potential zurückzuführen und daher eine direkte Konsequenz der verschobenen Potentialskala sein. Auf die weitere Optimierung des Arbeitspotentials wurde an dieser Stelle jedoch verzichtet, da es sich bei den Versuchen an Kupferblechelektroden in der Flusszelle lediglich um Übergangsversuche handelte und die prinzipielle Funktionsweise des Aufbaus sichergestellt werden konnte. Die folgenden Kapitel erläutern als nächsten Schritt die Einführung der Gasdiffusionselektroden.

7 Vorbereitungen zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden

Nachdem die Flusszelle erfolgreich für den Betrieb von Blechelektroden eingesetzt wurde, wird in diesem Kapitel die Verwendung von GDEs vorbereitet. Die GDE als andersartiges Elektrodenkonzept bedingt viele Änderungen, sowohl am experimentellen Aufbau als auch am Verlauf der Experimente. In diesem Kapitel werden die nötigen Anpassungen des experimentellen Aufbaus sowie Konsequenzen für den Betrieb behandelt.

7.1 Erweiterung des Aufbaus für den Einsatz von Gasdiffusionselektroden

Um den Betrieb von GDEs zu ermöglichen, ist eine rückseitige Gasversorgung der Arbeitselektrode notwendig. Dafür muss die Konfiguration der Flusszelle angepasst werden. Diese ist in der schematischen Explosionszeichnung in Abbildung 7.1 dargestellt.

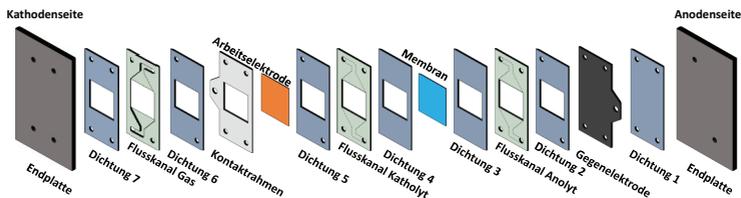


Abbildung 7.1: Explosionszeichnung der Flusszelle analog zu Abbildung 6.1, jedoch hier in einer 3-Kanal-Konfiguration zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden.

Ausgehend von der Anodenseite ist der Aufbau bis hin zum Kontaktrahmen unverändert. Zusätzlich ist hinter dem Rahmen nun ein weiterer Flusskanal installiert. Direkt hinter der Endplatte auf der Kathodenseite sitzt Dichtung 7. Diese hat vier Durchlässe, da sowohl der Katholyt als auch das CO_2 durch diese transportiert werden müssen. Dabei fließt der Elektrolyt wie gehabt durch die Durchlässe oben rechts und unten links. Das Gas fließt durch die anderen beiden Durchlässe zum anschließenden Flussrahmen, der im Vergleich zum Flussrahmen für den Katholyten umgekehrt eingebaut ist. Dadurch wird der Katholyt an diesem Flussrahmen vorbeigeleitet, das Gas strömt rückseitig an der GDE vorbei. Eine Dichtung (Dichtung 6) mit nur zwei Durchlässen für den Katholyten schließt den Gaskreislauf ab.

Das Gas wird, anders als die Elektrolyten, von oben nach unten durch die Zelle geleitet. Damit können Flüssigkeitstropfen, welche durch die GDE in den Gaskanal gelangen, abtransportiert werden.

Zuletzt ist zu erwähnen, dass alle Bauteile zwischen Arbeitselektrode und kathodenseitiger Endplatte ein Fenster besitzen, obwohl es im Fall von Dichtung 7 nicht für den Betrieb nötig wäre. Die Endplatte ist aus transparentem PMMA gefertigt und ermöglicht den Blick durch dieses Fenster auf die GDE. So können Flutungsprozesse oder mechanische Beschädigungen der GDE während des Experimentes beobachten werden. Die GDE wird mit der Katalysatorschicht in Richtung des Katholyten eingebaut. Durch das Fenster ist folglich ihre Rückseite zu erkennen¹⁰.

Auch die Peripherie um die Flusszelle muss für die Verwendung von GDEs angepasst werden. Der entsprechend modifizierte Aufbau ist dargestellt in Abbildung 7.2. Eine große Neuerung ist das Elektrolyt-Reservoir. Anstatt zwei unabhängiger Reservoirs für Katholyt und Anolyt wird nun ein gemeinsames Reservoir verwendet. Folglich sind Anolyt und Katholyt dieselbe Lösung¹¹. Es wird fortan ausschließlich 1 M KHCO_3 in Wasser als Elektrolyt verwendet. Eine geringere Konzentration des Katholyten bedingt eine geringere Pufferkapazität. Unter Verwendung von Blechelektroden erhöht dies die Ethen-Selektivität [43,99]. Da sich der Einfluss des pH-Werts, die Pufferwirkung und der Reaktionsmechanismus unter Verwendung von GDEs und der damit verbundenen hohen Stromdichte schwer mit dem Einsatz von Blechen vergleichen lassen, ist es nicht unbedingt sinnvoll, diese Konzentrationen zu übernehmen. Die höheren Stromdichten und die damit einhergehenden höheren pH-Wert-Änderungen legen nahe, dass eine höhere Pufferkapazität und folglich eine höhere Salzkonzentration benötigt wird. Eine höhere Salzkonzentration im Elektrolyten hat zudem den Vorteil, dass der Elektrolytwiderstand sinkt. Somit wird eine geringere Zellspannung benötigt. Die Elektrolytkonzentration von 1 M KHCO_3 ist bereits mehrfach erfolgreich zur CO_2 -Elektrolyse an GDEs eingesetzt worden [78,100,101].

Das Reservoir hat eine U-Form. Dadurch bleiben die Gasräume des Katholyt- und des Anolyt-Kreislaufes getrennt. Beide Kreisläufe werden weiterhin durch die Magnetkreiselumpen mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 15 L/h betrieben. Das System fasst 420 mL Elektrolyt. Die CO_2 -Versorgung wird weiterhin via Druckgasflasche und Masseflussregler (MFC) auf 100 mL/min eingestellt. Jedoch wird das Gas direkt in die

¹⁰ In den Abbildungen A 4 und A 5 im Anhang sind Fotografien der Anlage dargestellt.

¹¹ Semantisch wird fortan trotzdem zwischen Anolyt und Katholyt unterschieden, sobald sich auf einen der beiden Kreisläufe bezogen wird. Im Reservoir mischen sich dann Anolyt und Katholyt.

Flusszelle geleitet. Dort fließt es rückseitig an der GDE vorbei und verlässt die Zelle wieder. Anschließend erreicht es den Gasraum des Katholyt-Kompartiments des Reservoirs, bevor es weiter in Richtung Gaschromatograph fließt. Der Grund für diesen Umweg ist, dass Produktgasblasen auch im Katholyten transportiert werden können, sowie umgekehrt Katholyt-Tropfen in den Gaskanal der Flusszelle gelangen können. Dadurch, dass beides im Katholyt-Kompartiment zusammengeführt wird, können die Phasen vollständig voneinander getrennt werden. Bevor die Produkte mitsamt des überschüssigen CO_2 den GC erreichen, ist noch eine Wassersäule via T-Stück zwischengeschaltet. Ein Teil des Gases entweicht somit durch ein Gasrohr in die Umgebung. Durch die Eintauchtiefe des Gasrohrs in der Wassersäule lässt sich unabhängig von der Durchflussrate ein hydrostatischer Druck einstellen. Ein konstanter Druck ist wichtig für die korrekte Arbeitsweise des Gaschromatographen.

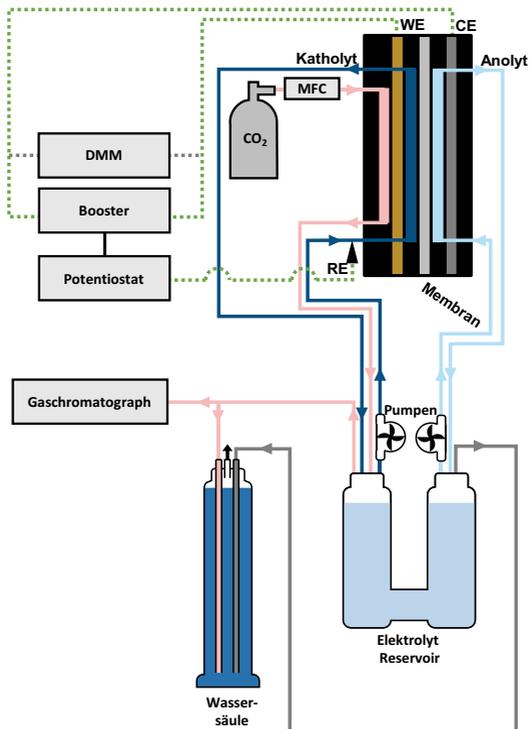


Abbildung 7.2: Der Gesamtaufbau zur CO_2 -Reduktion an Gasdiffusionselektroden in schematischer Darstellung. DMM bezeichnet das Digitalmultimeter, MFC den Massenflussregler.

Auf der Anodenseite entsteht wie zuvor Sauerstoff, welcher in die Umgebung abgeleitet werden muss, damit sich im Anolyt-Kompartiment kein Druck aufbaut. Da die beiden Kompartimente aber verbunden sind, müssen sie auf dem gleichen Druckniveau gehalten werden, um ein Schwanken der Pegel zu verhindern. Um dies zu realisieren, ist der Sauerstoffausgang des Anolyt-Kompartiments ebenfalls mit der Wassersäule verbunden, sodass es den gleichen hydrostatischen Druck erfährt wie das Katholyt-Kompartiment.

Das System wird weiterhin in einer Drei-Elektroden-Anordnung betrieben, wobei die Referenzelektrode in einem T-Stück der Katholyt-Zuleitung sitzt. Der Potentiostat ist durch einen Booster erweitert, um höhere Ströme bis 10 A liefern zu können. Zudem misst ein Digitalmultimeter die angelegte Zellspannung.

7.2 Grundlegende Betrachtungen zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden

Wie bereits eingangs des Kapitels erwähnt, unterscheiden sich die Experimente an GDEs stark von Experimenten an Blechelektroden. Ursache ist primär die Stromdichte, welche beim Einsatz von GDEs deutlich höher ausfällt als an Blechelektroden. Dies wirkt sich in vielerlei Hinsicht auf den Betrieb aus. In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen auf einige zentrale Größen abgeschätzt werden, um einen Rahmen für die nachfolgenden Kapitel zu bilden.

Dafür werden einige Größen aus den folgenden Kapiteln vorweggenommen. Zum einen ergibt sich für die effektive Stromdichte unter der Verwendung von GDEs und den relevanten Potentialen ein Wert zwischen 100 und 300 mA/cm², weshalb für die folgenden Abschätzungen von 200 mA/cm² ausgegangen wird. Zum anderen beträgt der Zellwiderstand etwa 2 Ω, während eine Zellspannung in der Größenordnung von 10 V zum Betrieb benötigt wird.

Temperatur. Bei der Elektrodenfläche von 10 cm² und einer effektiven Stromdichte von 200 mA/cm² ergibt sich ein Gesamtstrom von 2 A. Werden 10 V Zellspannung benötigt, um diese 2 A zu erreichen, besitzt das System eine Leistungsaufnahme von 20 W. Der Energiewirkungsgrad von CO₂-Elektrolyseuren ist in der Regel gering, da ein Teil der Leistung in das Überwinden von Überspannungen, Energiebarrieren und des Zellwiderstands fließen [102]. Die 20 W Leistung werden folglich zu einem großen Teil in Wärme umgesetzt. Wasser besitzt eine Wärmekapazität von 4,15 kJ/(kg K). Damit kann die Erwärmung des Elektrolyten wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Delta T = \frac{Pt}{mc_W} \quad (7.1)$$

Dabei entspricht ΔT dem Temperaturunterschied in Kelvin, P der Wärmeleistung, t der Zeit, m der Masse des eingesetzten Elektrolyten und c_W der spezifischen Wärmekapazität von Wasser. Geht man vom Extremfall aus, dass näherungsweise die gesamte Leistung in eine Wärmeentwicklung fließt, und setzt man die oben genannten Werte und das verwendete Elektrolytvolumen von 420 mL ein, so ergibt sich eine Erwärmung des Elektrolyten um 41 K pro Stunde. Zusätzliche Wärmequellen wie etwa die Pumpen sind dabei noch nicht berücksichtigt. Der Elektrolyt kann Wärme an die Flusszelle, das Elektrolytreservoir sowie die Leitungen und die Gasphase abgeben, welche diese wiederum an die Umgebung weitergeben. Dieser Vorgang ist schwierig zu quantifizieren. Es ist zwar abzusehen, dass sich bei einer Temperatur oberhalb der Umgebungstemperatur ein Gleichgewicht einstellt, jedoch ist unbekannt, um welchen Wert es sich dabei handelt. Dennoch zeigt die Wärmeaufnahme von 20 W, dass die Wärmeentwicklung nicht zu vernachlässigen ist. Darauf wird in den folgenden Kapiteln noch eingegangen.

pH-Wert. Betrachtet man die ablaufenden Halbreaktionen, so wird deutlich, dass an der Anode Protonen frei und an der Kathode verbraucht werden. Auf das Gesamtsystem bezogen heben sich die beiden Effekte auf. Individuell wird aber der Katholyt-Kreislauf tendenziell basischer, während der Anolyt-Kreislauf saurer wird. Ausgehend von 210 mL Elektrolyt pro Seite, einem Stromfluss von 2 A und der Annahme, dass je involviertem Elektron ein Proton gebildet beziehungsweise verbraucht wird, kann die Konzentrationsänderung während der Elektrolyse berechnet werden.

$$\Delta c = \frac{I}{FV} \quad (7.2)$$

Dabei bezeichnet Δc die zeitliche Konzentrationsänderung, I den Strom, F die Faraday-Konstante und V das Elektrolytvolumen. Es ergibt sich eine Konzentrationsänderung von 10^{-5} mol/(L s). Der pH-Wert des Elektrolyten zu Beginn des Experiments ist nahezu neutral. Das bedeutet, dass die sekundlich konsumierte Menge an Protonen sich mindestens in derselben Größenordnung abspielt, wie deren initiale Gesamtkonzentration. Der Carbonat-Puffer der 1 M KHCO_3 -Lösung wirkt aber einer pH-Wert-Änderung entgegen, außerdem können Protonen, welche an der Anode entstehen, durch die Nafion-Membran in der Zelle in den Katholyten wandern. Zuletzt mischen sich Anolyt und Katholyt im Reservoir, weshalb signifikante Konzentrationsänderungen verhindert werden. Das gilt jedoch nicht für den lokalen pH-Wert direkt an der Arbeitselektrode. Untersuchungen haben gezeigt, dass dort extrem basische Verhältnisse mit pH-Werten von bis zu 11 herrschen können [68,103,104]. Die Produktverteilung während der CO_2 -Elektrolyse ist pH-abhängig. Die Ethen-Erzeugung im Speziellen jedoch

gilt als weitestgehend pH-unabhängig, weshalb der pH-Wert bei Fokus auf Ethen eine untergeordnete Rolle spielt [40,43,105].

Volumenstromänderung. Während der CO₂-Elektrolyse können Volumenänderungen der Gasphase auftreten. Auch diese werden aufgrund der hohen Stromdichten relevanter. Die Umwandlung von CO₂ in Flüssigprodukte oder Produkte mit mehr als einem Kohlenstoffatom reduziert das Volumen des Gases, dementgegen wirkt die Wasserstoffevolution. Im Extremfall fände ausschließlich CO₂-Reduktion zu nicht-gasförmigem Formiat statt. In diesem Falle würde je zwei Elektronen ein Molekül CO₂ aus der Gasphase entfernt. Kombiniert man das ideale Gasgesetz mit den faradayschen Gesetzen, erhält man folgende Formulierung für die Änderung im Gasstrom [23 (S. 23, 401-403)]:

$$\Delta \dot{V} = \frac{IR_G T}{pzF} \quad (7.3)$$

Dabei entspricht $\Delta \dot{V}$ der Volumenstromänderung, I dem Strom, R_G der universellen Gaskonstante, T der Temperatur, p dem Druck, z der Äquivalenzahl und F der Faraday-Konstante. Bei Raumtemperatur, Umgebungsdruck und mit den oben genannten Rahmenbedingungen ergibt sich somit eine maximale Verringerung des Volumens um 15,2 mL/min, was bei einem Volumenstrom von 100 mL/min 15,2 % entspricht

Im entgegengesetzten Extremfall flösse der gesamte Strom in die Wasserstoffbildung. Hier würde dem Gasstrom je zwei Elektronen ein Molekül Wasserstoff hinzugefügt. Folglich ergibt sich nach Gleichung (7.3) eine maximale Erhöhung des Volumenstroms von 15,2 %. Eine derartige Veränderung des Volumenstroms hätte signifikante Auswirkungen auf die Berechnung der Teilstromdichten und Faraday-Effizienzen, da der Volumenstrom in diese mit einfließt, wie Gleichung (4.2) zeigt. In einem Experiment mit einer realen Produktverteilung gleichen sich die positiven und negativen Volumenstromänderungen jedoch teilweise aus, sodass die tatsächliche Änderung des Volumenstroms nur wenige Prozent beträgt.

Gasentwicklung im Anolyten. An der Anode können gasförmige Produkte nicht wie an der Kathode über einen Gaskanal abgeführt werden, sondern entweichen zusammen mit dem Anolyten. Da an der Anode hauptsächlich Sauerstoffevolution stattfindet, entstehen signifikante Mengen an Gasblasen. Diese kumulieren im Anolytkanal entlang der Flussrichtung des Anolyten. Die Konzentration der Gasblasen im Anolytkanal steigt folglich entlang der Anolyt-Flussrichtung, sprich von unten nach oben. Da diese Gasblasen einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Anolyten haben [106,107], entsteht ein Leitfähigkeitsgradient entlang der Flussachse der Zelle. Dieser Leitfähigkeitsgradient wiederum beeinflusst die Verteilung der Stromdichte und die einzelnen Potentialsprünge

im System entlang besagter Achse. Die Verteilung der Stromdichte wiederum verändert die Gasblasenbildung entlang der Flussachse. So ergibt sich eine Rückkopplungsschleife:

1. Gasblasen bilden sich entsprechend der Stromdichteverteilung an der Anode.
2. Die Gasblasen kumulieren entlang der Flussachse.
3. Der Anolyt-Widerstand ändert sich entlang der Flussachse.
4. Die Spannungsabfälle über die einzelnen Komponenten der Zelle entlang der Flussachse ändern sich.
5. Die Stromdichteverteilung entlang der Flussachse ändert sich.
6. Gehe zurück zu 1.

Dieser Vorgang kann durch ein iteratives Modell beschrieben werden. Ein solches Modell wurde aufgestellt und publiziert [108]. Eine detaillierte Darlegung dessen würde an dieser Stelle zu weit führen, in Abbildung 7.3 sind daher lediglich die Ergebnisse des Modells zusammengefasst.

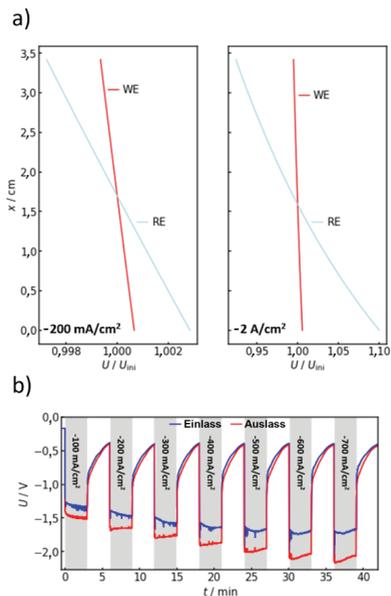


Abbildung 7.3: a) Verlauf des Potentialsprungs entlang der Arbeitselektrode (rot) sowie des mit dem entsprechenden IR-Drop behafteten Messwertes via Referenzelektrode (blau) für zwei unterschiedliche Stromdichten. b) Gemessene Spannung während eines Elektrolyse-Experiments mit variierender Stromdichte am Elektrolyt-Einlass (blau) und am Elektrolyt-Auslass der Zelle (rot).

Abbildung 7.3a zeigt den Potentialsprung an der Arbeitselektrode (rot) und den gemessenen Wert durch die Referenzelektrode (blau) gegen die Flussachse x . Die Potentialsprünge sind auf ihren (nicht x -abhängigen) Ausgangswert normiert und auf der waagerechten Achse aufgetragen. Im linken Teilbild sind die Werte für eine Gesamtstromdichte von 200 mA/cm^2 berechnet worden, im rechten für den zehnfachen Wert von 2 A/cm^2 .

In beiden Fällen lässt sich erkennen, dass der Potentialsprung an der Arbeitselektrode nahezu unverändert beim Ausgangswert bleibt und nur eine sehr geringe x -Abhängigkeit beobachtet werden kann. Dies ist wichtig, da die Produktverteilung bei der CO_2 -Elektrolyse potentialabhängig ist. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass ortsunabhängig die gleichen Reaktionen entlang der x -Achse ablaufen. Das mit der Referenzelektrode gemessene Potential hingegen erfährt eine mit der Stromdichte zunehmende x -Abhängigkeit. Da sich dieser Wert aus dem Potentialsprung an der Arbeitselektrode und dem IR-Drop zusammensetzt, der Potentialsprung aber konstant ist, kann gefolgert werden, dass der IR-Drop für die Ortsabhängigkeit der Messung verantwortlich ist. Zudem variiert stromdichteabhängig der x -Wert, bei welchem das gemessene Potential dem Potentialsprung an der Arbeitselektrode entspricht.

Diese Beobachtung hat direkte Konsequenzen für den praktischen Betrieb der Flusszelle, da die Einbauhöhe der Referenzelektrode einen direkten Einfluss auf das gemessene Potential hat. Wie in Abbildung 7.2 gezeigt, sitzt die Referenzelektrode beim verwendeten Aufbau im unten positionierten Katholyt-Eingang, also bei $x = 0$. Um den Einfluss der Positionierung zu bestätigen, wurde testweise eine zweite Referenzelektrode am Katholyt-Ausgang installiert, was einem maximalen x -Wert entspricht. Abbildung 7.3b zeigt die zeitlichen Potentialverläufe an beiden Elektroden bei verschiedenen Stromdichten¹². Dabei wurde je 3 min galvanostatisch eine Stromdichte eingestellt und das Potential an beiden Referenzelektroden gemessen. Zwischen den Durchläufen wurde die Elektrolyse je 3 min lang pausiert und die Relaxation beider Potentiale gemessen.

Es ist klar zu erkennen, dass bei höheren Stromdichten eine größere Diskrepanz zwischen den Messungen der beiden Referenzelektroden auftritt. Gleichzeitig relaxiert das Potential beider Elektroden in der Elektrolysepause auf denselben Wert, was einen Messfehler als Ursache für das Auftreten der Potentialdifferenz ausschließt.

Zusammenfassend ist eine klare Abhängigkeit des gemessenen Potentials von der Einbauhöhe der Referenzelektrode vorhanden. Zudem variiert die optimale Einbauhöhe

¹² Das Experiment wurde vergleichbar zu den Elektrolysen in Kapitel 8.4 durchgeführt. Auch die verwendete Elektrode wurde entsprechend präpariert.

mit der Stromdichte. Infolgedessen ist das am Katholyt-Eingang gemessene Potential fehlerbehaftet. Dies hat diverse praktische Konsequenzen. Erstens sollte die Positionierung der Referenzelektrode für alle Experimente identisch gewählt werden, um Vergleichbarkeit zu wahren. Zweitens ist die Vergleichbarkeit der gemessenen Potentiale mit Literaturwerten nur noch bedingt möglich, da der Betrag des Messfehlers je nach verwendetem Aufbau abweichen kann. Für absolute Werte ist die Vergleichbarkeit nicht mehr zwingend gegeben, relative Trends sind aber weiterhin vergleichbar.

Alles in allem zeigen die Abschätzungen in diesem Kapitel, dass die Verwendung von GDEs und die resultierenden hohen Ströme einen vielschichtigen Einfluss auf das Verhalten des Gesamtsystems ausüben kann. Dies muss bei den Experimenten in den folgenden Kapiteln ständig berücksichtigt werden.

8 Elektrolysen zur CO₂-Reduktion unter Anwendung von kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden

Kohlenstoffbasierte Gasdiffusionslagen (C-GDLs) werden vielfach verwendet [11,83,109–111]. Sie sind kommerziell erhältlich und kostengünstig. Entsprechend ihres Zwecks bieten sie mechanische Stabilität, Gasdurchlässigkeit und eine hydrophobe, mikroporöse Schicht auf der Oberfläche. Zudem sind C-GDLs an sich schon leitfähig, wodurch die Verwendung eines zusätzlichen Ableiters wegfällt, was die Präparation der Elektrode vereinfacht. In diesem Kapitel werden GDEs auf Basis von C-GDLs hergestellt und für die CO₂-Elektrolyse in der Flusszelle angewendet.

8.1 Präparation der kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden

Um aus einer C-GDL eine vollständige GDE herzustellen, muss lediglich die Katalysatorschicht aufgebracht werden. Dies wurde via Dropcasting realisiert, wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Dafür wurde eine Tinte, bestehend aus Isopropanol (3 mL), einer Nafion-Dispersion als Binder (30 mg) und einem Kupfer-Nanokatalysator (30 mg) hergestellt. Diese wurde auf einem präparierten Stück der GDL mit den Maßen 93 mm x 52 mm aufgebracht. Nach Beendigung des Dropcasting-Verfahrens konnten daraus zwei GDEs zurechtgeschnitten werden.

8.2 Charakterisierung des Katalysators

Bei den als Katalysator verwendeten Kupfernanopartikeln handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Produkt. Der Hersteller gibt eine Reinheit von > 99,5 % an, basierend auf der Spurenanalyse anderer Metalle¹³. Zudem darf ein Massenanteil von bis zu 10 % Sauerstoff (in Form von Kupferoxiden) enthalten sein. Das Analysezertifikat der verwendeten Charge attestiert sogar eine Reinheit von 99,93 % in Bezug auf Spurenmetalle und lediglich einen Sauerstoff-Massengehalt von 2 %. Die angegebene Partikelgröße von 40 – 60 nm wurde laut des Analysezertifikats via

¹³ Ein Auszug aus dem Analysezertifikat der verwendeten Kupfernanopartikel der Tabelle B 3 im Anhang gelistet.

Kleinwinkelröntgenstreuung bestätigt. Zusätzlich zu diesen Angaben wurden eigene Analysen durchgeführt.

Abbildung 8.1a zeigt ein Röntgendiffraktogramm des Pulvers. In diesem sind neben den zu erwartenden Reflexen des Kupfers weitere Reflexe von Kupfer(I)oxid (Cu₂O) zu erkennen. Kupfer ist nicht stabil gegen Luftoxidation. Durch die bei Nanopartikeln große Oberfläche ist daher ein messbarer Oxid-Anteil zu erwarten. Dies stimmt auch mit den Herstellerangaben überein, welche besagen, dass ein gewisser Anteil Sauerstoff im Pulver vorhanden ist.

Abbildung 8.1b zeigt REM-Aufnahmen des Pulvers in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Die Proben wurden präpariert, indem geringe Mengen des Nanopulvers via Ultraschall in Isopropanol dispergiert wurden. Anschließend wurde ein Tropfen der Dispersion auf einen sauberen Silizium-Wafer gegeben. Nach Abdampfen des Lösemittels sind nur noch die Partikel auf der Oberfläche des Wafers zurückgeblieben.

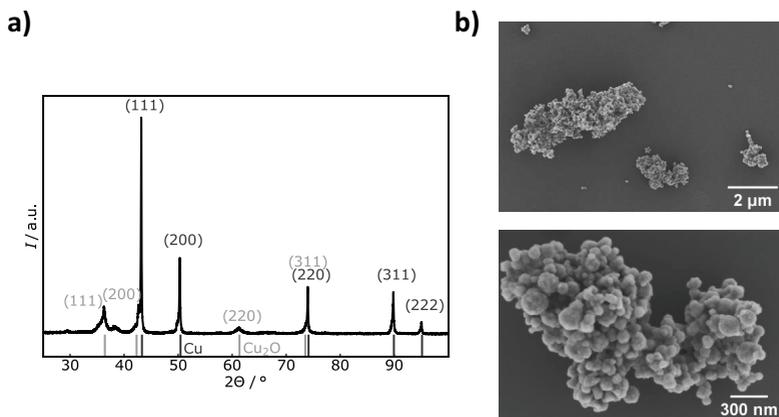


Abbildung 8.1: a) Indiziertes Röntgendiffraktogramm der verwendeten Kupfernanopartikel. Unterhalb ist die Reflexexposition nach Referenz für Cu (dunkelgrau, PDF-Datenbank, Pattern 00-004-0836) und Cu₂O (hellgrau, PDF-Datenbank, Pattern 000-005-0667) angezeigt. b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kupfernanopartikel auf einem Silizium-Wafer in zwei verschiedenen Vergrößerungen.¹⁴

¹⁴ Das Röntgendiffraktometer wurde vom Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt. Die REM-Untersuchungen wurden von Nicole Hall im KeyLab *Electron and Optical Microscopy* der Universität Bayreuth durchgeführt. Vielen Dank allen Beteiligten.

Das obere Bild mit der geringeren Vergrößerung zeigt, dass die Kupferpartikel nicht frei vorliegen, sondern größere Agglomerate bilden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Prozess zumindest zum Teil mit der Präparationsmethode der REM-Proben zusammenhängt. Schnell absinkende Anteile in einer dispergierten Probe des Materials deuten jedoch darauf hin, dass Agglomerate unabhängig davon existieren. Auf dem unteren Bild in Abbildung 8.1b ist ein Agglomerat in höherer Vergrößerung abgebildet. Es ist zu erkennen, dass das Agglomerat aus Partikeln mit einer breiten Größenverteilung zusammengesetzt ist. Während durchaus Partikel zu erkennen sind, welche dem angegebenen Größenbereich von 40 – 60 nm entsprechen, sind gleichzeitig noch deutlich größere Partikel mit Durchmessern von über 100 nm zu erkennen.

Alles in allem kann festgehalten werden, dass es sich bei dem Pulver wie zu erwarten um Kupfernanopartikel handelt. Diese haben eine breite Größenverteilung, welche deutlich über die Herstellerangaben hinausgeht. Spurenmetalle sind nur minimal vorhanden, ein signifikanter Anteil an Oxid kann jedoch beobachtet werden.

8.3 Potentialabhängigkeiten bei der CO₂-Elektrolyse an Gasdiffusionselektroden

Analog zu Kapitel 5.3 und 6.2 wurden Potential-Screenings an den kohlenstoffbasierten GDEs durchgeführt. Dafür wurden die jeweiligen Potentiale 30 min lang gehalten, anschließend wurde 45 min pausiert. Es wurden Potentiale im Bereich zwischen -1,2 V und -1,65 V angelegt. Die höheren Stromdichten beim Betrieb von GDEs führen zu einer höheren Frequenz aller Prozesse an der Elektrode, weshalb eine zeitlich schnellere Degradation erwartet werden kann. Die Korrelation zwischen Stromdichte und Degradation für andere Elektrolyseure ist bereits ausgiebig untersucht worden und wird als Methode für beschleunigte Degradationstests angewendet [112,113]. Die Elektrolysedauer bei den einzelnen Potentialen kann aber aufgrund von Limitierungen durch die Analytik nicht beliebig gering gewählt werden. Folglich besteht die Möglichkeit, dass die Elektrode während der Potential-Screenings signifikant altert. Dies hätte zur Folge, dass Alterungseffekte die tatsächlichen Trends der Potentialabhängigkeit der Produktverteilung überlagern. Daher wurden an diesem Punkt zwei Potential-Screenings mit umgekehrter Reihenfolge der Potentiale durchgeführt. Diese sind gezeigt in Abbildung 8.2. Die Scanrichtung ist unterhalb der Abbildung markiert; bei der linken Messung wurde beim negativsten Potential gestartet, bei der rechten beim positivsten.

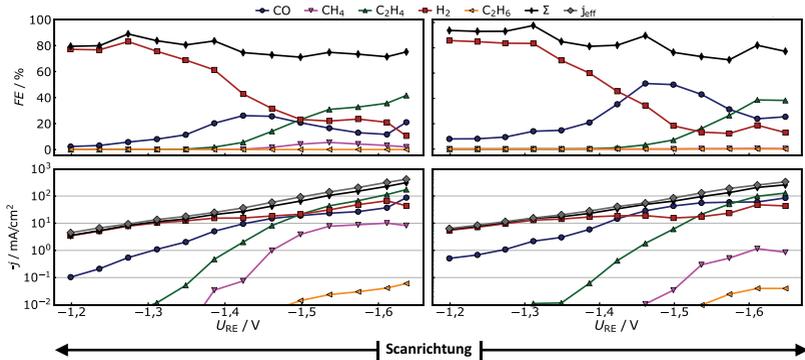


Abbildung 8.2: Potential-Screenings an kohlenstoffbasierten GDEs in der Flusszelle mit unterschiedlicher Scanrichtung. Letztere wird durch die Pfeile unterhalb der Graphen angezeigt. Für beide Versuche sind Faraday-Effizienz (oben) und Stromdichte (unten) dargestellt.

Beide Messungen zeigen übereinstimmende Trends. Eine signifikante Ethen-Produktion ist ab -1,4 V und negativeren Potentialen zu erkennen. Die Faraday-Effizienz steigt für zunehmend negative Potentiale, scheint aber in ein Plateau zu laufen. Ein klares Maximum ist im gegebenen Potentialbereich nicht zu erkennen. Die maximal gemessene Faraday-Effizienz für Ethen liegt bei 42 % (links) und 39 % (rechts). Die Stromdichte für Ethen steigt in beiden Fällen monoton an. Die Ethen-Stromdichte erreicht 174 mA/cm² (links) respektive 128 mA/cm² (rechts).

Die CO-Produktion zeigt ein Maximum der Faraday-Effizienz bei positiveren Potentialen im Vergleich zu Ethen. Das Maximum der Faraday-Effizienz liegt bei 26 % (links) bzw. 52 % (rechts). Bei noch positiveren Potentialen dominiert in beiden Fällen die Wasserstoffevolution. Sie erreicht Faraday-Effizienzen von bis zu 83 % (links) bzw. 86 % (rechts)

Methan entsteht in sehr geringem Maße und bei negativeren Potentialen als Ethen. Die Stromdichte flacht in beiden Versuchen ab -1,6 V ab, weshalb auch außerhalb des Messbereiches nicht mit einer signifikanten Methan-Produktion gerechnet werden kann. Bei noch negativeren Potentialen und in noch geringeren Mengen entsteht Ethan. Die zugehörige Stromdichte übersteigt zu keinem Punkt 0,1 mA/cm² und ist damit vernachlässigbar.

Die Summe der gemessenen Faraday-Effizienzen variiert zwar, folgt aber keinem deutlichen Potentialtrend und ist mit Werten zwischen 71 % und 97 % nahe der 100 %. Die effektive Stromdichte steigt mit dem Potential. In der logarithmischen Darstellung ist

ein lineares Verhalten zu beobachten, was erwartungsgetreu auf eine exponentielle Abhängigkeit gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung (2.6)) schließen lässt. Die Stromdichte befindet sich in beiden Fällen in Größenordnungen zwischen 1 mA/cm² und 1 A/cm².

Im Vergleich der beiden Versuche kann trotz einer generellen Übereinstimmung ein Einfluss der Scanrichtung beziehungsweise eine Alterung festgestellt werden. Dies wird vor allem deutlich, wenn man in der linken Messung die negativsten Punkte betrachtet. Zwischen dem chronologisch ersten und zweiten Messpunkt ändern sich vor allem die CO- und Wasserstoffselektivität deutlich stärker als ab dem zweiten Messpunkt. Auch die Unterschiede in der CO-Selektivität am CO-Optimum können in der unterschiedlichen Vorgeschichte der jeweiligen Elektrode begründet liegen.

Der Vergleich zu den Potential-Screenings an Kupferblechen in Abbildung 5.3 und Abbildung 6.3 weist einige Gemeinsamkeiten auf. So ist die Reihenfolge der Optima für die Produkte in Abhängigkeit des Potentials von positiv zu negativ weiterhin Wasserstoff – CO – Ethen. Bezüglich der quantitativen Potentialabhängigkeit ist eine große Übereinstimmung mit dem Versuch in der H-Zelle zu beobachten, die Versuche an Kupferblechen in der Flusszelle weichen auch hier ab. Wie bereits in Kapitel 7.2 dargelegt, kann es jedoch gerade bei hohen Stromdichten zu Messfehlern des Potentials kommen. Hinzu kommt, dass der auf den GDEs verwendete Katalysator eine andere Zusammensetzung und Darstellungsform besitzt als die Kupferbleche, worin Abweichungen in der Potentialabhängigkeit begründet liegen können [114,115].

Bezüglich der Produktselektivität sind ebenfalls Abweichungen zu beobachten. Die Maxima für Ethen und CO sind höher als bei den Kupferblechen, die entsprechenden Selektivitäten folglich ebenfalls. Geringer hingegen fällt die Selektivität für Methan aus. Während bei den Kupferblechen ein Maximum der Faraday-Effizienz auf demselben Niveau wie für Ethen zu beobachten ist, übersteigt dieses bei Anwendung der GDEs 5 % nicht. Diese Unterschiede sind nicht verwunderlich, da die Darstellungsform des Kupferkatalysators bekanntlich großen Einfluss auf die Produktverteilung haben kann [116,117].

Im Vergleich zur Literatur ergibt sich ein übereinstimmendes Bild [89,116,118,119]. Auch hier ist dieselbe Reihenfolge der Produkte entlang der Potentialskala zu beobachten [89]. Die Selektivitäten liegen ebenfalls in der gleichen Größenordnung, wobei auch in der Literatur ersichtlich wird, dass die verwendeten Materialien und Präparationsmethoden starken Einfluss auf die Produktverteilung haben können. Zudem zeigt sich auch in der Literatur eine Verschiebung der Potentialskala zwischen den verschiedenen Arbeitsgruppen.

Das Gesamtbild der Potential-Screenings an kohlenstoffbasierten GDEs (C-GDEs) entspricht den Erwartungen. Die Reihenfolge der Produkte in Bezug auf das Potential stimmt mit den Versuchen an den Kupferblechen und der Literatur überein. Auch die gemessenen Selektivitäten für die einzelnen Produkte sind in denselben Größenordnungen, wie sie in der Literatur zu finden sind. Gleichzeitig sind erste Anzeichen von Alterungseffekten erkennbar, weshalb Versuche über längere Zeiträume umso wichtiger sind. Diese werden im nächsten Kapitel behandelt.

8.4 Galvanostatische Langzeitversuche

In den vorigen Kapiteln wurden hauptsächlich potentiostatische Experimente durchgeführt. Für eine zukünftige Anwendung kann ein galvanostatischer Betrieb jedoch vorteilhaft sein. Grund dafür ist, dass für potentiostatische Methoden aufwändigere und somit kostenintensivere Mess- und Regeltechnik benötigt wird [120]. Daher werden in diesem Kapitel Langzeitversuche mit galvanostatischer Betriebsweise behandelt.

Basierend auf den gemessenen Stromdichten bei den Potential-Screenings in Abbildung 8.2 wurde eine Stromdichte von 200 mA/cm² für die galvanostatischen Elektrolysen verwendet. Abbildung 8.3 zeigt die Ergebnisse einer solchen Elektrolyse über 16 h. Die verwendete Elektrode wurde entsprechend Kapitel 8.1 präpariert.

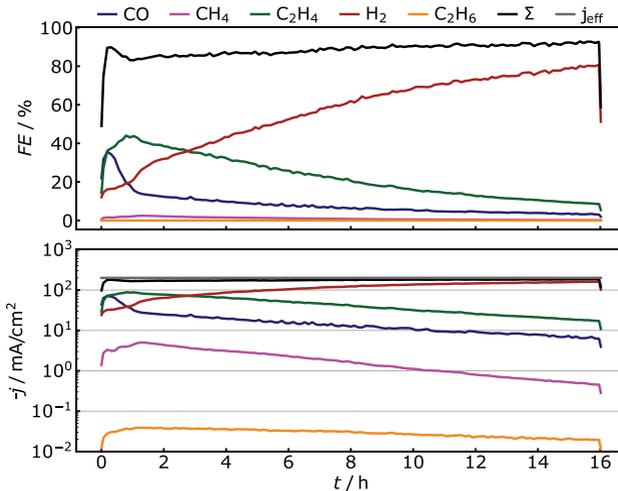


Abbildung 8.3: Ergebnisse eines galvanostatischen Langzeitversuchs bei 200 mA/cm².

Über den gesamten Versuch werden nur Ethen, CO und Wasserstoff in signifikantem Maße gebildet. In den ersten 2 h dominiert die Erzeugung von Ethen mit einer maximalen

Faraday-Effizienz von 44 %. Wasserstoff und CO entstehen in geringerem Maße mit maximalen Faraday-Effizienzen von 32% respektive 36 %. Dies entspricht der erwarteten Produktverteilung bei -1,6 V. Mit fortschreitender Versuchsdauer sinkt die Faraday-Effizienz für CO jedoch rapide ab, und unterschreitet bereits nach weniger als 4 h einen Wert von 10 %. Die Faraday-Effizienz für Ethen sinkt langsamer, jedoch stetig, sodass sie nach Ablauf der 16 h auf unter 9 % abgesunken ist. Die Wasserstoffproduktion steigt jedoch konstant, sodass diese nach 2,75 h dominiert, und am Ende des Versuches 81 % beträgt. Die Summe der gemessenen Faraday-Effizienzen bleibt nahezu konstant bei einem Durchschnittswert von 88 %. Da bei galvanostatischen Versuchen keine Änderungen der Gesamtstromdichte auftreten können, lassen sich diese Trends direkt auf die entsprechenden Stromdichten übertragen.

Neben der initialen Produktverteilung entspricht auch das Verhalten über der Zeit den Erwartungen, da eine entsprechende Deaktivierung der CO₂-Reduktion zugunsten der Wasserstoffevolution für Kupferkatalysatoren typisch ist, wie bereits in Kapitel 2.2.1 dargelegt.

Die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Pulsmethode bietet eine Möglichkeit, dieser Deaktivierung entgegenzuwirken. Zwar wird sie in der Regel potentiostatisch angewendet, eine galvanostatische Variante ist aber ebenfalls denkbar. Anstatt durch einen pseudoanodischen Impuls kurzzeitig eine Umpolung und einen anodischen Strom zu produzieren, kann letzterer galvanostatisch vorgegeben werden. Sowohl die Umpolung als auch der anodische Regenerationsstrom sind somit gegeben. Der große Unterschied zwischen den beiden Methoden ist, dass im galvanostatischen Falle der Strom und nicht das Potential einem vorgegebenen Rechteck-Profil folgt.

Die Anwendung der galvanostatischen Pulsmethode hatte keinen eindeutig positiven Effekt auf die Langzeitstabilität der Ethen-Produktion bei der Elektrolyse. Ein geringfügig positiver Effekt konnte jedoch nachgewiesen werden in Bezug auf die Reaktivierung der Ethen-Erzeugung. Dafür wurde in einem zweigeteilten Versuch 8 h lang eine konstante Stromdichte von 200 mA/cm² angelegt. Anschließend wurde weitere 8 h lang gepulst. Der Arbeitsimpuls besaß weiterhin eine Stromdichte von 200 mA/cm² und eine Dauer von 25 s. Unterbrochen wurde er vom Regenerationsimpuls mit einer Dauer von 5 s und einer anodischen Stromdichte von 0,15 mA/cm². Abbildung 8.4 zeigt die entsprechenden Ergebnisse.

Binnen der ersten 8 h zeigt die Elektrolyse das bereits in Abbildung 8.3 beobachtete Verhalten. Initial werden hauptsächlich CO und Ethen gebildet, mit Faraday-Effizienzen von 37 % respektive 30 %. Die Wasserstoffentwicklung hingegen ist mit 20 % eher gering. Methan und Ethan werden nur in vernachlässigbaren Mengen gebildet. Im Verlauf des Experiments sinken jedoch die Selektivitäten für die CO₂-Reduktionsprodukte zugunsten

der Wasserstoffentwicklung, sodass Wasserstoff nach 2 h als Hauptprodukt gebildet wird. Nach Ablauf der 8 h konstanter Elektrolyse wird nahezu ausschließlich Wasserstoff gebildet.

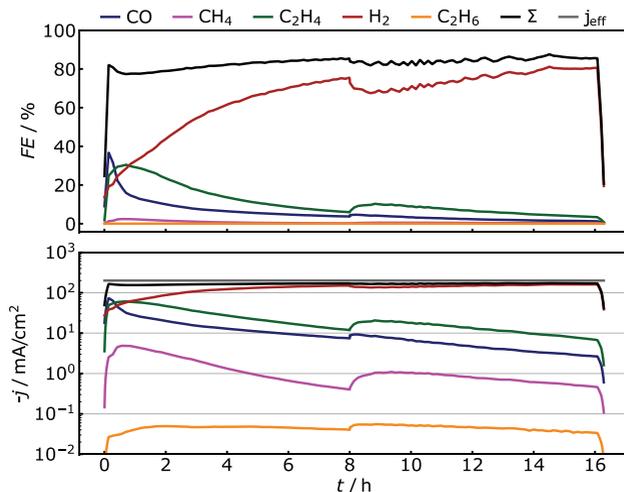


Abbildung 8.4: Zweigelektrolyse, galvanostatischer Versuch. Für die ersten 8 h wurde eine konstante Stromdichte von 200 mA/cm² eingestellt. Im Anschluss folgen 8 h galvanostatisch gepulster Elektrolyse (25 s -200 mA/cm²; 5 s 0,15 mA/cm²).

Anschließend wird die Pulsmethode angewendet. Zu Anfang der zweiten Hälfte des Experiments ist dadurch eine geringe Reaktivierung der CO₂-Reduktion zu erkennen. Für alle vier gemessenen Produkte, Ethan, Methan, CO und Ethen steigt die Teilstromdichte kurzzeitig wieder an. Der stärkste Effekt kann bei Ethen gemessen werden, dort steigt die Faraday-Effizienz von 6 % auf 10 %. Die Wasserstoffentwicklung nimmt entsprechend ab und sinkt von 76 % auf 68 %. Die galvanostatische Pulsmethode kann die CO₂-Reduktion wieder geringfügig reaktivieren. Im weiteren Verlauf des Experiments ist jedoch klar zu erkennen, dass die CO₂-Reduktion auch unter gepulsten Bedingungen zugunsten der Wasserstoffbildung abnimmt. Nach Ablauf der zweiten 8 h sind die Teilstromdichten für die CO₂-Reduktionsprodukte geringer als nach dem konstant galvanostatischen Teil des Experiments. Es kann also zusammengefasst werden, dass die Pulsmethode unter galvanostatischer Betriebsführung zwar für ein geringes Maß an Reaktivierung sorgt, die Deaktivierung der Katalyse aber nicht für längere Zeiträume verhindern kann.

Wie bereits dargelegt sind Spannungs- und Stromprofile bei der galvanostatischen Pulsmethode grundlegend anders als im potentiostatischen Fall. Es ist daher nicht

überraschend, dass die Pulsmethode in der galvanostatischen Variante nicht den gewünschten Effekt bringt. Da die Pulsmethode in ihrer Wirkungsweise noch nicht vollends verstanden ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, warum das der Fall ist. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die kurzzeitigen Stromspitzen im potentiostatischen Betrieb (vgl. Abbildung 2.5) eine wichtige Rolle spielen. Das deutet darauf hin, dass die Umpolung oder die Oxidation der Katalysatoroberfläche durch die Regenerationsimpulse eine wichtige Rolle spielen. In Kapitel 2.2.2 wurde zusätzlich die Abflachung der Konzentrationsgradienten genannt. In diesem Falle müssten die potentiostatische und die galvanostatische Pulsmethode die gleiche Wirkung zeigen. Vorausgesetzt, die potentiostatische Pulsmethode funktioniert auch an GDEs (dies wird in den folgenden Kapiteln gezeigt), sind diese Ergebnisse ein Hinweis, dass die Abflachung von Konzentrationsgradienten nicht der entscheidende Faktor bezüglich des Wirkungsmechanismus ist.

Die Katalysatorschicht wurde in den vorigen Experimenten basierend auf einer modifizierten Methode von Romero Cuellar et al. hergestellt [83]. Bei einer Variation der Zusammensetzung der Tinte hat sich ergeben, dass vor allem die Katalysatorbeladung der Elektrode einen signifikanten Effekt auf die Produktverteilung bei der CO₂-Elektrolyse hat. Die entsprechenden Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

Um den Einfluss der Katalysatorbeladung der Elektrode, also der Menge an Katalysator pro Flächeneinheit, zu untersuchen, wurden vier verschiedene Rezepte zur Herstellung der Tinte eingesetzt. Diese sind gelistet in Tabelle 8.1.

Tabelle 8.1: Bezeichnung und Kupferanteil der verwendeten Tinten. Der Kupferanteil x bezieht sich dabei auf die Zusammensetzung der Tinte mit einem Verhältnis von Isopropanol zu Binder zu Kupfer von 5000:1: x

Bezeichnung	Kupferanteil x	Kupferbeladung / mg/cm ²
Cu05	5	0,63
Cu10	10	1,26
Cu15	15	1,89
Cu20	20	2,52

Mit diesen Rezepten wurde je eine GDE hergestellt und mit 200 mA/cm² über 16 h getestet. Abbildung 8.5 zeigt die Ergebnisse für alle vier Elektrolyse-Versuche in einer vergleichenden Darstellungsweise. Für die drei Hauptprodukte CO, Wasserstoff und Ethen sind für jeden Versuch der Verlauf von Faraday-Effizienz und Stromdichte dargestellt und

der zeitliche Mittelwert mit einer schwarzen, horizontalen Linie markiert. Zusätzlich ist die Summe aller gemessenen Produkte in dieser Weise dargestellt. Auf die Zeitangabe an der x-Achse wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet, stattdessen ist die Beschriftung des jeweiligen Versuchs an der x-Achse positioniert.

Es ist zu erkennen, dass die Kupferbeladung einen Einfluss auf den Verlauf der Ethen-Produktion hat. Zwar bleibt die maximal gemessene Faraday-Effizienz je Versuch nahezu konstant bei Werten zwischen 35 % und 44 %, hinsichtlich der Stabilität sind indes deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei der Verwendung der Tinte Cu05 wird die maximale Faraday-Effizienz bereits nach 0,8 h erreicht. Daraufhin fällt sie jedoch rapide ab, sodass nach Ablauf der 16 h nur noch eine Faraday-Effizienz von 8 % für Ethen gemessen wurde. Bei einer Verdopplung Kupferbeladung von 0,63 mg/cm² auf 1,26 mg/cm² (Cu10) wird die maximale Faraday-Effizienz für Ethen erst bei 5,5 h erreicht. Das Maximum selbst ist mit 39 % vergleichbar zu den Ergebnissen mit Cu05. Der auf das Maximum folgende Abfall der Faraday-Effizienz ist jedoch bedeutend langsamer als beim vorherigen Versuch. Infolgedessen ist die mittlere Faraday-Effizienz über die gesamten 16 h mit 33 % höher als beim vorherigen Versuch (23 %). Bei der Verwendung einer noch höherer Kupfer-Beladung (Cu15) wird das Ethen-Maximum noch später erreicht (9,9 h). Auch der folgende Abfall der Faraday-Effizienz wird noch geringer. Jedoch liegt das Maximum bei geringeren Faraday-Effizienzen als bei den vorigen Versuchen, und mit 34 % in etwa im Bereich des Durchschnittswerts bei Verwendung von Cu10. Der Trend setzt sich bei der maximalen Kupfer-Beladung (Cu20) weiter fort. In diesem Falle wird binnen der 16 h kein Maximum mehr erreicht. Unter Betrachtung aller vier Versuche lässt sich ein klares Muster erkennen. Höhere Kupfer-Beladungen führen zu einer Zeitverzögerung im Verhalten der Faraday-Effizienz für Ethen, gleichzeitig sinkt allerdings die maximale Selektivität für Ethen.

Noch deutlicher ist der Einfluss der Kupfer-Beladung auf die HER. Bei der Verwendung von Cu05 beträgt diese anfangs 12 %, steigt aber rapide an und übersteigt nach 15,3 h 80 % Faraday-Effizienz. Dieser Anstieg wird bei der Verwendung von Cu10 und Cu15 deutlich geringer, sodass nach Ablauf der 16 h nur noch 42 % respektive 25 % erreicht werden. Bei dem Einsatz von Cu20 ist kein signifikanter Anstieg mehr zu erkennen, die Faraday-Effizienz für Wasserstoff bleibt konstant bei 14 %. Analog zum Verhalten der Ethen-Produktion ist eine höhere zeitliche Stabilität zu beobachten, wenn die Kupfer-Beladung erhöht wird. Der Effekt ist bei Wasserstoff jedoch deutlich ausgeprägter.

Die CO-Produktion verhält sich gegenläufig zum Wasserstoff, sie nimmt mit zunehmender Kupfer-Beladung deutlich zu, über den Verlauf des jeweiligen Experiments aber ab. Das Maximum der CO-Produktion am Anfang des Experiments steigt von 36 % bei Cu05 auf 57 % bei Cu20. Während die Faraday-Effizienz für CO bei Cu05 nach 16 h auf

nahezu null absinkt, ist der Minimalwert bei CO am Ende des Experiments mit Cu20 immer noch bei 26 %. Die Versuche Cu10 und Cu15 reihen sich entsprechend zwischen den beiden Extremfällen ein.

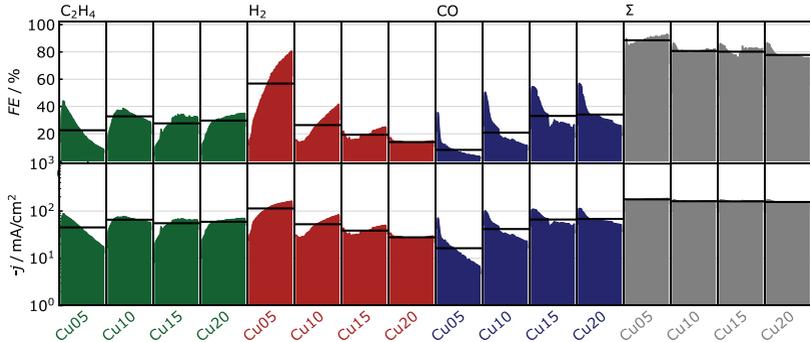


Abbildung 8.5: Darstellung vierer galvanostatischer Elektrolyse-Experimente bei 200 mA/cm² mit unterschiedlicher Kupferbeladung. Für jedes Experiment sind die Verläufe der Faraday-Effizienz sowie die Teilstromdichte für Ethen, Wasserstoff und CO sowie deren Summe aufgetragen. Die Dauer der jeweiligen Experimente betrug 16 h.

Die Summensignale zeigen wenig Abweichung voneinander, lediglich bei Cu05 ist ein Anstieg in der Summe der gemessenen Produkte zu erkennen. Dies lässt sich durch die starke Dominanz der Wasserstoff-Produktion erklären, die mutmaßlich auch mit der CO₂-Reduktion zu flüssigen Produkten konkurriert. Da diese nicht in der abgebildeten Summe enthalten sind, muss die Summe steigen, wenn ein Teil der Flüssigprodukte durch Wasserstoff ersetzt wird. Der Mittelwert des Summensignals sinkt mit zunehmender Kupferbeladung leicht. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass mehr Stromdichte in nicht gemessene, flüssige Produkte fließt. Alles in allem bewegt sich das Summensignal der Faraday-Effizienz jedoch um 80 %, was in Übereinstimmung zu den Experimenten in vorherigen Kapiteln steht.

Da es sich auch bei Abbildung 8.5 um galvanostatische Versuche handelt, gleicht die Stromdichte im Verlauf zwangsweise der Faraday-Effizienz. Dennoch ist die Stromdichte mit aufgetragen, um in späteren Kapiteln zu quantitativen Vergleichen herangezogen werden zu können.

Alles in allem zeigt sich ein deutlicher Trend bei der Variation der Kupfer-Beladung. Die CO₂-Reduktion im Allgemeinen, speziell aber zu Ethen und CO, scheint von höheren Mengen Kupfer zu profitieren, während die Wasserstoffevolution dadurch verringert wird. Dies kann auf mehrere Gründe zurückzuführen sein. Zum einen ist denkbar, dass die Anzahl aktiver Zentren für die CO₂-Reduktion beziehungsweise die effektive Oberfläche

der Elektrode mit zunehmender Kupfer-Beladung steigt. Das würde bedeuten, dass je effektiver Flächeneinheit eine geringere Stromdichte flösse. Es ist naheliegend, dass infolgedessen auch die Alterung des Katalysators verzögert wird, wie bereits in Kapitel 8.3 diskutiert. Eine zweite Erklärung könnte im Material der GDL begründet liegen. Die GDL besteht zu großen Teilen aus Kohlenstoff, welcher selbst als Elektrokatalysator fungieren kann. An Kohlenstoff wird aber lediglich Wasserstoff produziert, wie später in Kapitel 8.5.4 ausführlich dargelegt wird. Dafür muss der Kohlenstoff in direktem Kontakt zum Elektrolyten stehen. Dieser Kontakt könnte durch höhere Kupfer-Beladung reduziert werden.

Für die optimale Kupfer-Beladung im Hinblick auf Ethen müssen mehrere Faktoren betrachtet werden. Auf den ersten Blick sehen Cu15 und Cu20 vielversprechend aus, da sie die geringsten Abnahmen in der Faraday-Effizienz für Ethen im späteren Verlauf des jeweiligen Experiments zeigen. Dennoch ist davon auszugehen, dass die Faraday-Effizienz auch bei solch hohen Kupfer-Beladungen mit der Elektrolysezeit signifikant abnimmt, wenn auch später. Zudem soll die Langzeitstabilität in den folgenden Kapiteln durch die Verwendung der Pulsmethode erreicht werden, weshalb sie hier nur bedingt relevant ist.

Betrachtet man die Durchschnittswerte der Faraday-Effizienzen für CO und Ethen, so wird deutlich, dass Ethen bei Cu10 sein Optimum hat, bei weiterer Erhöhung der Kupfer-Beladung die CO-Produktion profitiert. Somit erscheint Cu10 als die geeignetste Wahl für die Ethen-Produktion. Ein weiterer Vorteil von Cu10 gegenüber höheren Beladungen sind die Kosten für potenzielle industrielle Anwendungen. Der Katalysator ist ein signifikanter Kostenfaktor beim Betrieb eines Elektrolyseurs. Es ist also von Interesse, mit geringen Katalysatorbeladungen arbeiten zu können. Infolgedessen werden die Versuche in den folgenden Kapiteln mit dem Rezept Cu10 durchgeführt.

Letzten Endes kann weder durch die Anwendung der Pulsmethode noch durch eine optimierte Kupfer-Beladung eine langzeitstabile CO₂-Elektrolyse in galvanostatischem Betrieb erreicht werden. Potenziell gibt es eine systematische Ursache für dieses Verhalten. In Abbildung 8.6 ist der Spannungsverlauf des Experiments aus Abbildung 8.3 gezeigt.

Die Spannung beginnt initial bei Werten unterhalb von -1,75 V, steigt aber nach kurzer Zeit auf -1,65 V an. Im Verlauf des weiteren Experiments driftet die Spannung langsamer, die Tendenz hin zu weniger negativen Werten bleibt aber bestehen. Ein wahrscheinlicher Grund für dieses Verhalten ist die zunehmende Benetzung der Arbeitselektrode. Durch die Benetzung steigt die effektive Oberfläche derer an. Somit muss je effektiver Flächeneinheit weniger Strom fließen um die entsprechend eingestellte Stromdichte zu liefern, da diese sich auf die makroskopische Größe der Elektrode bezieht. Wenn die Stromdichte in Bezug auf die effektive Elektrodenfläche nun fällt, wird in Konsequenz eine

geringere Spannung benötigt. Dies hat direkte Auswirkungen auf die Produktverteilung der Elektrolyse, da diese spannungsabhängig ist. Durch das langsam positiver werdende Potential lässt sich eine Zu- bzw. Abnahme der Wasserstoff- und Ethen Bildung erklären, betrachtet man die jeweiligen Potentialabhängigkeiten in Abbildung 8.2. Einzig der Verlauf der CO-Bildung passt an dieser Stelle nicht ins Bild, da diese ebenfalls abfällt und nicht steigt. Letzteres würde man erwarten, da das CO-Optimum nach Abbildung 8.2 bei positiveren Potentialen liegt als das für Ethen. Da die Degradation des Kupferkatalysators die Effekte durch die Potential-Änderungen aber überlagert, ist ein Abfallen der CO-Produktion trotzdem plausibel.

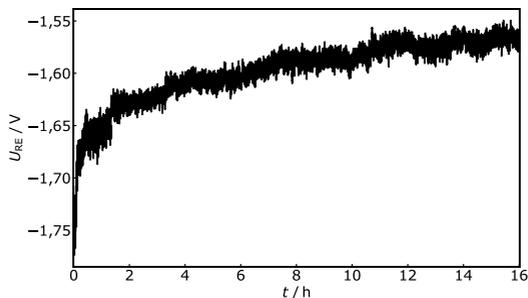


Abbildung 8.6: Spannungsverlauf zwischen Referenz- und Arbeitselektrode während der galvanostatischen Elektrolyse bei 200 mA/cm² an einer nach Rezept Cu05 hergestellten Elektrode.

Auf Basis der Ergebnisse dieses Kapitels kann gefolgert werden, dass der galvanostatische Betrieb für die CO₂-Elektrolyse aus mehreren Gründen nicht geeignet ist. Die zwei Hauptgründe sind dabei die besagten Potentialänderungen sowie der Umstand, dass die Pulsmethode in der galvanostatischen Version nicht die gewünschte Wirkung zeigt. Aufgrund dessen wird im folgenden Kapitel wieder zur potentiostatischen Versuchsführung zurückgekehrt.

8.5 Potentiostatische Versuche an kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden

In diesem Kapitel wird die potentiostatische Betriebsweise der Kohlenstoff-basierten GDEs behandelt. Anfängliche Experimente zeigen jedoch, dass der potentiostatische Betrieb von GDEs in thermischem Durchgehen des Systems resultiert. Abbildung 8.7 zeigt die Ergebnisse einer entsprechenden Elektrolyse. Das Experiment gleicht in der Konfiguration dem in Abbildung 8.3 gezeigten Versuch. Der einzige Unterschied ist die potentiostatische Betriebsweise. Dafür wurden -1,6 V angelegt. Um die Temperatur während der Elektrolyse zu messen, wurde ein Thermoelement (PT100) mit einem T-

Stück am Katholyt-Ausgang der Flusszelle angebracht. Somit wird die Temperatur des Elektrolyten unmittelbar nach Passieren der Wärmequelle, dem Reaktionsort, gemessen.

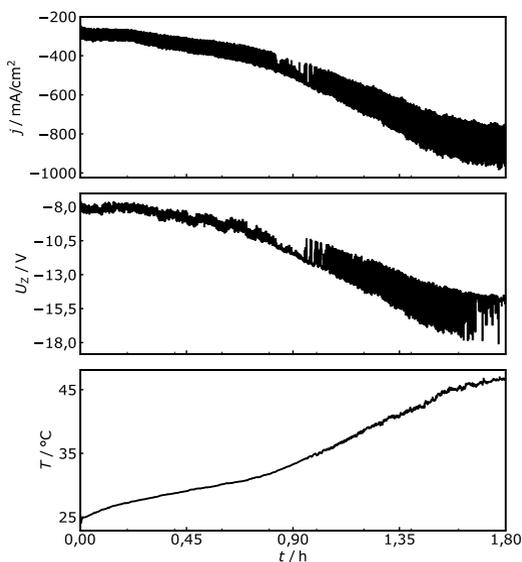


Abbildung 8.7: Verlauf der Stromdichte, Zellspannung und Temperatur während einer potentiostatischen Elektrolyse bei -1,6V über 1,8 h.

Abbildung 8.7 zeigt den Verlauf der Stromdichte, der Zellspannung und der Temperatur über 1,8 h während des Versuchs. Die Stromdichte beträgt initial 250 mA/cm², steigt aber binnen der 1,8 h auf 765 mA/cm² an. Mit einem vergleichbaren Verlauf wird die Zellspannung zunehmend negativer und sinkt über dieselbe Zeitspanne von -8 V auf etwa -15 V ab. Über den gesamten Versuch hinweg ist ein hohes Maß an Rauschen bezüglich Stromdichte und Spannung zu beobachten. Dieses kann Instabilitäten der Spannung bzw. des Widerstandes der Zelle zugeschrieben werden. Bei hohen Stromdichten tritt dies in Zusammenhang mit Gasentwicklung und Blasenbildung im Elektrolyten auf, wie bereits in der Literatur berichtet wurde [121,122]. Der Verlauf der Temperatur entspricht ebenfalls den Verläufen der anderen zwei Größen. Dabei steigt die Temperatur während der Messung von 24 °C auf 47 °C an. Zusammenfassend gerät das Experiment binnen der Messzeit außer Kontrolle. Da die Veränderungen von Strom und Spannung mit dem Verlauf der Temperatur gekoppelt sind, kann von einem thermischen Durchgehen des Systems ausgegangen werden. Der entsprechende Mechanismus ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

Das thermische Durchgehen des Systems basiert auf einer Rückkopplungsschleife zwischen der angelegten Spannung, der Zellspannung, der Stromdichte und der Temperatur. Im potentiostatischen Experiment wird die angelegte Spannung konstant gehalten. Der Potentiostat erreicht dies, indem die Zellspannung entsprechend eingestellt wird. Daraus resultiert ein Stromfluss oder eine Stromdichte entsprechend dem Widerstand des Systems. Sobald aber Strom fließt, erhöht sich wie in Kapitel 7.2 erläutert die Temperatur. Die Widerstände im System sind temperaturabhängig, demzufolge verändern sich auch diese. Vor allem die Elektrolytwiderstände sinken mit steigender Temperatur [123]. Die direkte Konsequenz des sinkenden Widerstands bei gleichbleibendem Stromfluss ist ein Absinken der an der Referenzelektrode gemessenen Spannung. Da diese aber durch den Potentiostaten konstant gehalten werden soll, erhöht dieser infolgedessen die Zellspannung, um die Veränderung auszugleichen. Die Erhöhung der Zellspannung wiederum resultiert in einer Erhöhung der Stromdichte und folglich auch der Temperatur. Dadurch sinken die Widerstände und somit auch die gemessene Spannung weiter. Der Potentiostat muss erneut nachregeln und es ergibt sich eine Rückkopplungsschleife. Diesem Prozess wirkt die Temperaturabgabe an die Umgebung entgegen. Kann genug Temperatur abgegeben werden, sodass die Wärmeerzeugung ausgeglichen werden kann, ergibt sich ein Gleichgewicht, und das System bleibt in stabilem Zustand. Betrachtet man Abbildung 8.7, so ist die Wärmeabfuhr im gegebenen System nicht ausreichend, um dieses Gleichgewicht nahe Raumtemperatur zu halten. Folglich ist für die potentiostatische Betriebsweise von GDEs bei den gewünschten hohen Stromdichten eine zusätzliche Kühlung des Systems notwendig. Die entsprechende Erweiterung des Aufbaus wird im folgenden Kapitel behandelt.

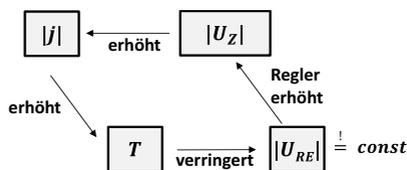


Abbildung 8.8: Darstellung des Kreislaufes, welcher beim potentiostatischen Betrieb zum thermischen Durchgehen des Experiments führt.

8.5.1 Erweiterung des Aufbaus zur Temperaturkontrolle

Um eine ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten, wurde der vorhandene Aufbau um einen Kryostaten erweitert. Für dessen Integration wurde ein neues Elektrolytreservoir eingesetzt. Dieses unterscheidet sich vom Vorgänger durch seine doppelwandige Konstruktion, sodass die Hohlwand an den Kühlkreislauf des Kryostaten

angeschlossen werden kann. Das eigentliche Elektrolytreservoir bleibt geometrisch unverändert.

Auf den ersten Blick kann es sinnvoller erscheinen, anstatt des Elektrolytreservoirs die Flusszelle selbst zu kühlen, da in letzterer die Wärme erzeugt wird. Die Zelle ist aufgrund ihrer Konstruktion jedoch deutlich schwieriger zu kühlen als das Elektrolytreservoir. Der einzige Ort, in welchem ein Kühlkreislauf untergebracht werden könnte, sind die Endplatten. Diese sind jedoch aus PMMA und besitzen eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit als Glas [124]. Zudem müssen sie aus mechanischen Stabilitätsgründen eine gewisse Dicke aufweisen. Für die Kühlung des Reservoirs sprechen mehrere Faktoren. Es eignet sich geometrisch und materialtechnisch deutlich besser für die Integration eines Kühlkreislaufes. Zudem befindet sich ein Großteil des Elektrolyten, und damit der thermischen Masse, in dem Gefäß. Da der Elektrolyt während der Elektrolyse permanent vom Reservoir aus durch die Flusszelle zyklert wird, kann dieser zudem als sekundärer Kühlkreislauf verwendet werden, welcher auch die Flusszelle erreicht. Der modifizierte Aufbau ist in Abbildung 8.9 gezeigt.

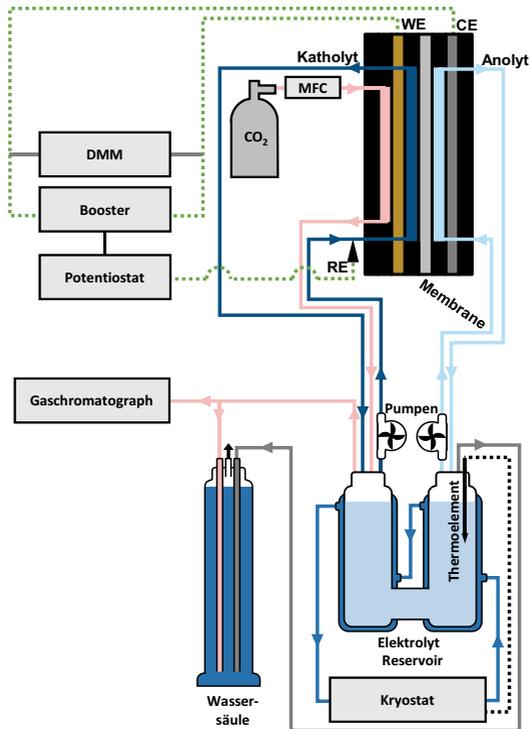


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung des Gesamtsystems zur Elektrolyse an Gasdiffusionselektroden in der Flusszelle mit einem zusätzlichen Kühlkreislauf durch einen Kryostaten. Das System ist, abgesehen von besagter Kühlung, identisch zu dem bereits in Abbildung 7.2 gezeigten Aufbau.

Der Aufbau gleicht größtenteils dem in Kapitel 7.1 vorgestellten Aufbau. Lediglich am Elektrolytreservoir wurden besagte Änderungen vorgenommen und der Kühlkreislauf eines Kryostaten angeschlossen. Das Kühlmittel umfließt zuerst das Anolyt-Kompartiment und anschließend das Katholyt-Kompartiment. Die Reihenfolge wurde bewusst so gewählt, da in der Flusszelle auf der Kathodenseite durch den Gasstrom bereits ein geringfügiger Kühleffekt vorherrscht. Wird im Gegenzug das Anolyt-Kompartiment zuerst gekühlt, ist der Kühleffekt durch den Kryostaten auf der Anolyt-Seite geringfügig höher. Die Kühlflüssigkeit wird an beiden Kompartimenten unten in die Hohlwand eingelassen und fließt am höchsten Punkt dieser wieder ab. Das Kühlmittel fließt also immer von unten nach oben und transportiert eventuell vorhandene Gasblasen mit ab. Der Kryostat verfügt über ein eigenes Thermoelement, auf welches die Temperatur geregelt wird.

Dieses ist mit Teflon ummantelt und somit inert, weshalb es direkt im Elektrolyten im Analyt-Kompartiment positioniert werden kann. Für die folgenden Experimente wurde der Kryostat so eingestellt, dass der Elektrolyt auf 20 °C geregelt wird. Dafür kühlt das Gerät die Kühlflüssigkeit auf Temperaturen zwischen 8 und 16 °C runter. Da diese Werte über 0 °C liegen, konnte VE-Wasser als Kühlflüssigkeit verwendet werden.

Um die Leistung der Kühlvorrichtung zu testen, wurde eine gekühlte, potentiostatische Elektrolyse durchgeführt. Dieser Versuch wird im Detail im Folgekapitel behandelt. Als Nachtrag zu Kapitel 8.4 wird vorerst das Temperaturverhalten galvanostatischer Experimente mit und ohne Kühlung untersucht. Abbildung 8.10 zeigt vergleichend die entsprechenden Temperaturverläufe während der Elektrolyse bei 200 mA/cm² effektiver Stromdichte.

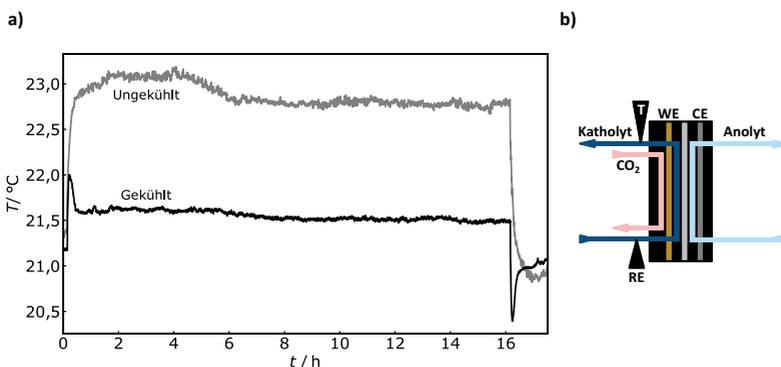


Abbildung 8.10: Temperaturverlauf bei der galvanostatischen Elektrolyse bei 200 mA/cm² mit und ohne den zusätzlichen Kühlkreislauf.

Betrachtet man den Temperaturverlauf der ungekühlten Elektrolyse, so lässt sich deutlich erkennen, dass die Temperatur zu Beginn des Experiments von 21,3 °C auf 23,2 °C ansteigt. An dieser Stelle erreicht die Temperatur ein Plateau, welches mit Abweichungen im Bereich von 0,3 °C nahezu stabil bleibt. Nach Beendigung der Elektrolyse fällt die Temperatur zurück auf etwa 21 °C. Die Gesamterwärmung während der galvanostatischen Experimente ist somit gering und bleibt in der Größenordnung von 2 °C.

Der Verlauf der Temperaturkurve unter gekühlten Bedingungen unterscheidet sich signifikant im Vergleich zum ungekühlten Experiment. Zu Beginn des Experiments ist auch hier ein kurzzeitiger Anstieg der Temperatur auf 22 °C zu erkennen. Nach kurzer Zeit nimmt die Temperatur jedoch wieder ab. Dieses Einpendeln des Systems zu Beginn kann durch die Trägheit des Kryostaten begründet werden. Misst dieser zu Beginn eines

Experiments einen Temperaturanstieg des Elektrolyten, wird die Temperatur der primären Kühlflüssigkeit entsprechend abgesenkt. Da der Prozess eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, kommt es zu der kurzlebigen Temperaturspitze zu Beginn einer Elektrolyse. Nach dieser jedoch bleibt die Temperatur konstant bei 21,5 °C. Nach beendetem Experiment ist eine negative Temperaturspitze zu beobachten. Diese erklärt sich ebenfalls durch die Trägheit des Kryostaten und basiert auf dem umgekehrten Effekt des Maximums zu Beginn. Die Temperatur stabilisiert sich anschließend auf 21,2 °C, die Erwärmung während des Experiments liegt somit bei weniger als 1 °C. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Kühlung durch den Kryostaten funktioniert, diese jedoch aufgrund der geringen Erwärmung bei galvanostatischen Experimenten nur geringen Einfluss auf den Verlauf der Elektrolyse hat. Die resultierenden Elektrolyse-Ergebnisse unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht signifikant voneinander. Sie sind Kapitel A des Anhangs zu entnehmen.

8.5.2 Verlauf der Elektrolyse bei konstantem Potential

Ein erster gekühlter potentiostatischer Versuch wurde mit einem Potential von -1,6 V gegen Ag/AgCl durchgeführt, analog zu der Elektrolyse, welche in Abbildung 8.7 gezeigt ist. Im Gegensatz zur nicht gekühlten Variante konnte dieser Versuch erfolgreich über 20 h durchgeführt werden, ohne dass er außer Kontrolle geriet. Die entsprechenden Ergebnisse der Elektrolyse sind in Abbildung 8.11 und Abbildung 8.12 gezeigt.

In Abbildung 8.11 sind die Verläufe der effektiven Stromdichte und der Katholyt-Temperatur am Ausgang der Flusszelle dargestellt. Die Stromdichte beträgt zu Beginn des Versuches 218 mA/cm². Sie verringert sich anfangs leicht auf 191 mA/cm², steigt jedoch im Anschluss kontinuierlich. Am Ende des 20-stündigen Experiment werden Maximalwerte im Bereich von 345 mA/cm² erreicht. Die Temperatur hingegen zeigt einen anderen Verlauf. Nach einer kurzen Einschwingphase, wie bereits in Kapitel 8.5.1 erläutert bleibt diese nahezu stabil bei Werten zwischen 20,9 °C und 21,5 °C. In Kontrast zu dem ungekühlten Versuch in Abbildung 8.7 kann die Temperatur kontrolliert auf einem niedrigen Niveau gehalten werden. Der Anstieg der effektiven Stromdichte ist ebenfalls signifikant geringer, bleibt jedoch im Unterschied zur Temperatur nicht aus. Im ungekühlten Versuch ist diese bereits nach 1,8 h um einen Faktor 3 auf einen Wert von 765 mA/cm² gestiegen, sodass der Versuch abgebrochen werden musste. Im gekühlten Falle ist ein deutlicher geringerer Anstieg um 60 % zu erkennen, und zwar über den erheblich längeren Zeitraum von 20 h.

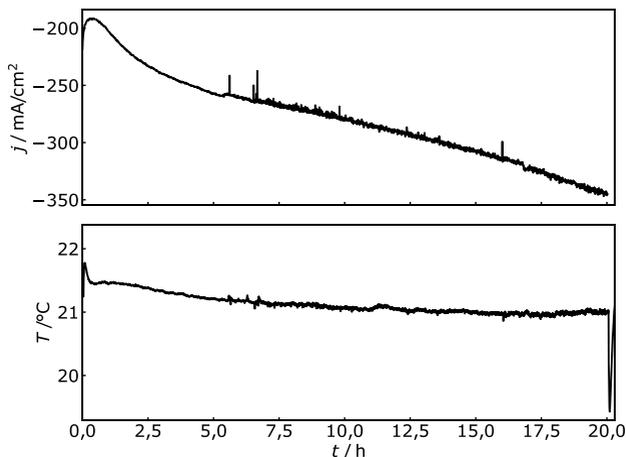


Abbildung 8.11: Verlauf von Stromdichte und Temperatur während einer potentiostatischen Elektrolyse bei -1,6 V. Während des Versuchs wurde das System aktiv durch den Kühlkreislauf temperiert.

Es kann somit festgestellt werden, dass mithilfe des installierten Kühlkreislaufes potentiostatische Versuche über 20 h kontrolliert durchgeführt werden können. Dennoch steigt die effektive Stromdichte. Bereits in Kapitel 8.4 wurde das eventuelle Mitwirken der kohlenstoffbasierten GDL an der elektrochemischen Reaktion erwähnt. Dadurch kann auch der in Abbildung 8.11 zu erkennende Anstieg der Stromdichte trotz konstanter Temperatur erklärt werden. Dies ist im Detail in Kapitel 8.5.4 erläutert.

Die Produktverteilung während des potentiostatischen Versuchs in Bezug auf die Faraday-Effizienz und Stromdichte ist in Abbildung 8.12 gezeigt. Die Faraday-Effizienz für Ethen steigt während der ersten 6,7 h bis der Maximalwert von 49 % erreicht wird. Anschließend sinkt sie langsam ab und ist nach 20 h auf 26 % gefallen. Im Durchschnitt über 20 h wird eine Faraday-Effizienz für Ethen von 38 % erreicht. Bezüglich CO ist ein anfängliches Maximum von 46 % zu erkennen. Über die ersten 2,5 h sinkt die CO-Selektivität jedoch rapide auf eine Faraday-Effizienz von 23 % ab. Ab diesem Punkt nimmt sie mit geringerer Geschwindigkeit ab, fällt aber bis zum Ende des Experiments nach 20 h bis auf 4 % ab und beträgt im Durchschnitt über das gesamte Experiment 15 %. Die Wasserstoffbildung fängt mit geringen 16 % an, steigt jedoch stetig. Nach 14,5 h ist die Faraday-Effizienz für Wasserstoff erstmals größer als die für Ethen. Zum Ende des Experiments beträgt sie 57 %, der Durchschnittswert liegt bei 30 %. Weder Methan noch Ethan entstehen in signifikantem Maße. Die Summe der gemessenen Faraday-Effizienzen bewegt sich zwischen 80 % und 100% und damit im erwarteten Bereich.

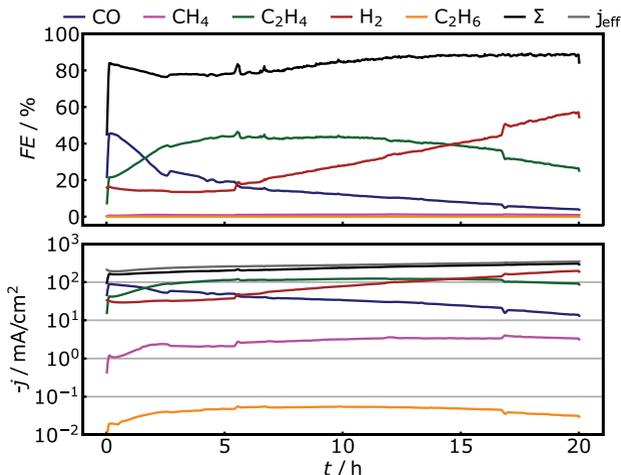


Abbildung 8.12: Faraday-Effizienzen und Stromdichten während der gekühlten potentiostatischen Elektrolyse bei einem Potential von -1,6V über einen Zeitraum von 20 h.

Die Verläufe der entsprechenden Teilstromdichten ähneln den Verläufen der Faraday-Effizienzen. Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass das Absinken der Teilstromdichte für Ethen etwas geringer ausfällt als bei der entsprechenden Faraday-Effizienz, da die effektive Stromdichte konstant steigt. Für Ethen wird ein Maximalwert von 109 mA/cm² erreicht. Für ein Intervall von 14,2 h zwischen Stunde 3,6 und Stunde 17,8 übersteigt die Ethen-Stromdichte einen Wert von 100 mA/cm². Die maximale CO-Stromdichte zu Beginn des Experiments beträgt 89 mA/cm², das Maximum für Wasserstoff liegt am Ende des Experiments bei 197 mA/cm².

Der Trend des Experiments entspricht den Erwartungen, vergleicht man die Ergebnisse mit der galvanostatischen Elektrolyse unter Verwendung des Rezeptes Cu10 in Abbildung 8.5. Jedoch sind die Verläufe im potentiostatischen Falle über einen längeren Zeitraum gestreckt. So wandert der Schnittpunkt zwischen der Faraday-Effizienz für Ethen und Wasserstoff von 11 h im galvanostatischen Experiment zu 14,5 h im potentiostatischen Fall. Neben dem zeitlichen Aspekt unterscheiden sich die Elektrolysen auch in Bezug auf die quantitativen Werte der einzelnen Kurven. Während die Lage der Wasserstoff-Kurve bei beiden Experimenten vergleichbar ist, ist die Selektivität für CO im potentiostatischen Falle geringer, für Ethen im Gegensatz höher. Dies äußert sich zum einen in den maximal erreichten Faraday-Effizienzen. Für CO ist diese im galvanostatischen Falle mit 51 % geringfügig höher als im potentiostatischen Fall mit 46 %. Für Ethen ist der Unterschied deutlicher. Hier beträgt die maximale Faraday-Effizienz im galvanostatischen Falle 39 %,

im potentiostatischen 49 %. Zum anderen kann die Kombination aus höherer Selektivität sowie Stabilität an den Durchschnittswerten der Faraday-Effizienzen abgelesen werden, dargestellt in Tabelle 8.2.

Tabelle 8.2: Vergleich der durchschnittlichen Faraday-Effizienzen und Teilstromdichten für Ethen, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zwischen einer galvanostatisch (Abbildung 8.3) und einer potentiostatisch (Abbildung 8.12) geführten Elektrolyse¹⁵.

	galvanostatisch		potentiostatisch	
	<i>FE</i> / %	<i> j </i> / mA/cm ²	<i>FE</i> / %	<i> j </i> / mA/cm ²
Ethen	33	66	40	107
CO	21	42	17	43
Wasserstoff	26	53	25	68

Der Durchschnitt der Faraday-Effizienz sinkt sowohl für CO als auch für Wasserstoff bei Anwendung der potentiostatischen Methode um einige Prozent. Im Gegensatz dazu steigt die Faraday-Effizienz für Ethen von 33 % auf 40 % an. Beim Vergleich der Teilstromdichten muss berücksichtigt werden, dass bei der potentiostatischen Elektrolyse mit durchschnittlich 266 mA/cm² über die betrachteten 16 h insgesamt mehr Ladung geflossen ist als bei dem galvanostatischen Versuch mit 200 mA/cm². Dementsprechend sind die Teilstromdichten für alle drei Komponenten im potentiostatischen Experiment höher. Bei Wasserstoff und CO ist der Effekt mit 15 mA/cm² respektive 1 mA/cm² vergleichsweise gering. Die Teilstromdichte für Ethen hingegen steigt von 66 mA/cm² im galvanostatischen Versuch um fast einen Faktor 2 auf 107 mA/cm² im potentiostatischen Fall.

Alles in allem zeigt sich, dass die potentiostatische Betriebsweise die höhere Ethen-Selektivität erzielt, sowohl in Bezug auf die Maximalwerte für Stromdichte und Faraday-Effizienz als auch auf die Langzeitstabilität. Dass die effektive Stromdichte mit der Zeit zunimmt, passt zu dem in Kapitel 8.4 beobachteten Umstand, dass die Spannung bei galvanostatischem Betrieb mit der Zeit abnimmt. Zusammen deutet beides auf einen mit der Zeit sinkenden Widerstand des Systems hin. Diese Änderung ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Zunahme der benetzten elektrochemisch aktiven

¹⁵ Da das galvanostatische Experiment lediglich über 16 h lief, werden zur besseren Vergleichbarkeit an dieser Stelle auch nur die ersten 16 h des potentiostatischen Experiments gemittelt.

Oberfläche der GDE zurückzuführen. Da das angelegte Potential während der Elektrolyse konstant bleiben sollte, um die Produktverteilung nicht negativ zu beeinflussen, ist die potentiostatische Elektrolyseführung zu bevorzugen. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der entsprechenden Elektrolysen.

Dennoch zeigen auch die Versuche unter potentiostatischer Betriebsweise nach einigen Stunden eine deutliche Abnahme der Ethen-Selektivität zugunsten der Wasserstoffbildung. Dies war zu erwarten, da Kupfer als Katalysator zur Deaktivierung neigt. An dieser Stelle kann erneut auf die Pulsmethode zurückgegriffen werden, um zu versuchen, die Langzeitstabilität zu erhöhen. In Kapitel 8.4 hat die Pulsmethode nicht die erhofften Ergebnisse an GDEs gebracht. Nun wird aber zur potentiostatischen Variante der Methode zurückgekehrt, welche bereits erfolgreich an Kupferblechen angewendet wurde. Die Anwendung der potentiostatischen Pulsmethode an GDEs wird im nächsten Kapitel behandelt.

8.5.3 Erhöhung der Langzeitstabilität durch Anwendung der Pulsmethode

Um die Langzeitstabilität der CO₂-Elektrolyse an kohlenstoffbasierten GDEs zu erhöhen, wurde erneut ein Pulsprogramm entwickelt. Dieses musste für die Verwendung der GDEs erneut angepasst werden. Erstens wurde das Potential des Arbeitspulses im Vergleich zu der Elektrolyse in Abbildung 8.12 um 0,05 V angehoben. Diese geringfügige Änderung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung, es hat sich aber herausgestellt, dass die Änderung der Reproduzierbarkeit der Versuche zuträglich ist. Dies lässt sich vermutlich mit den etwas geringeren Stromdichten begründen. Zweitens wurden die Impulszeiten verkürzt. Hintergrund dieser Maßnahme sind die höheren Stromdichten im Vergleich zu den Versuchen an Kupferblechen. Es wurde bereits in den vorigen Kapiteln dieser Arbeit dargelegt, dass eine höhere Stromdichte zu höherer Frequenz der Vorgänge führt, welche für die Deaktivierung verantwortlich sind. Als logische Konsequenz ist die Frequenz des Pulsprogrammes zu erhöhen. Deshalb wurden initial 4 s für den Arbeitsimpuls und 1 s für den Regenerationsimpuls gewählt. Zuletzt musste das Potential für den Regenerationsimpuls gewählt werden. In Kapitel 6.3.2 wurden gepulste Versuche an Kupferblechen in der Flusszelle durchgeführt. Dabei haben sich ein Arbeitspotential von -1,38 V und ein Regenerationspotential von -1,0 V als geeignet erwiesen. Die Differenz zwischen den beiden Impulspotentialen betrug somit 0,38 V. Um sich diesem Wert konservativ anzunähern, wurde an den GDEs eine Versuchsreihe mit Regenerationspotentialen zwischen -1,30 V und -1,10 V durchgeführt. Die Resultate der Versuche sind vergleichend in Abbildung 8.13 dargestellt.

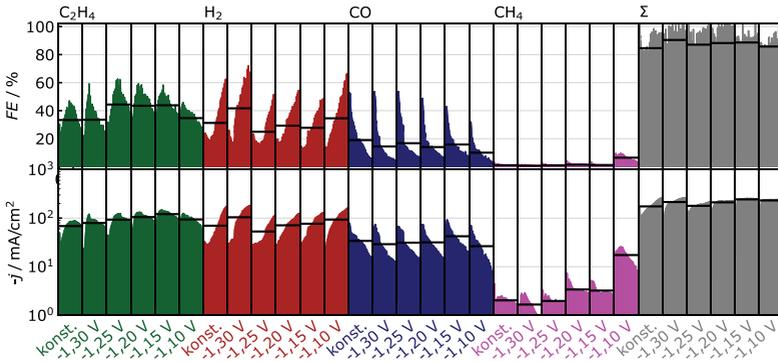


Abbildung 8.13: Vergleichende Darstellung gepulst-potentiostatischer Versuche an kohlenstoffbasierten GDEs plus einer konstanten Messung als Referenz. Die Versuchsdauer betrug jeweils 16 h. Die gepulsten Messungen unterscheiden sich im Regenerationspotential, welches als Abszissen-Beschriftung angegeben ist.

Die Abbildung ist vergleichbar mit Abbildung 8.5 aufgebaut. Für jeden der sechs Versuche sind die Verläufe der Faraday-Effizienz und der Stromdichte komponentenweise einzeln über 16 h dargestellt. Gezeigt sind die Ergebnisse für die Komponenten Ethen, Wasserstoff, CO und Methan sowie das Summensignal. Je Verlauf ist der Mittelwert über die Versuchsdauer bestimmt worden. Dieser ist als schwarzer Balken über den Verlauf gelegt.

Betrachtet man die Faraday-Effizienzen von Ethen, so kann ein Effekt der Pulsmethode beobachtet werden, unterschiedlich ausgeprägt je nach gewähltem Regenerationspotential. Während sich die gepulste Elektrolyse mit einem Regenerationspotential von -1,30 V nicht nennenswert von der konstanten Referenz unterscheidet, sind ab -1,25 V höhere Faraday-Effizienzen für Ethen zu erkennen. Bei diesem Potential ist die übergreifend höchste Faraday-Effizienz für Ethen mit einem Maximalwert von 63 % und einem Durchschnitt von 44 % zu beobachten. Für die Regenerationspotentiale von -1,20 V und -1,15 V sind nur minimal geringere Werte erkennbar. Erst bei einem Potential von -1,10 V sinkt die Faraday-Effizienz für Ethen wieder. Bezüglich des zeitlichen Verlaufs zeigen alle Versuche ein ähnliches Bild. Nachdem die Faraday-Effizienz für Ethen über einen variierenden Zeitraum zunimmt, erreicht sie ein Maximum und nimmt im Anschluss stetig ab.

Die entsprechende Stromdichte für Ethen zeigt ein etwas anderes Bild als die Faraday-Effizienz. Auch hier ist ein positiver Effekt der Pulsmethode zu erkennen. Die Maximalwerte für die Teilstromdichte für Ethen werden bei -1,15 V erreicht. Der

Maximalwert beträgt 147 mA/cm², der Mittelwert über 16 h 120 mA/cm². Damit wird die konstante Referenzelektrolyse klar überschritten, da diese zu keinem Zeitpunkt die 100 mA/cm² für Ethen erreicht.

Die Wasserstoffevolution zeigt in Bezug auf die Faraday-Effizienz das gegenteilige Verhalten zu Ethen. Die Faraday-Effizienz sinkt anfänglich, erreicht dann ein Minimum und steigt anschließend kontinuierlich an. Bei dem konstanten Versuch sowie den gepulsten Elektrolysen mit einem Regenerationspotential von -1,30 V beziehungsweise -1,10 V steigt die Faraday-Effizienz für die Wasserstoffevolution so stark an, dass sie zum Ende des Versuches die 60 % deutlich übersteigt. Bei den drei übrigen Versuchen, welche sich als optimal für die Ethen-Erzeugung herausgestellt hatten, ist die Wasserstoffbildung geringer. Dennoch steigt sie kontinuierlich und erreicht nach 16 h Werte im Bereich von 48 % - 55 %. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den entsprechenden Teilstromdichten wider.

Bezüglich der Bildung von CO ist über alle Messungen hinweg ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. Nach hohen Anfangswerten für die Faraday-Effizienz zwischen 32 % und 54 % nimmt diese rapide ab, sodass im Mittel bei keinem Versuch 20 % Faraday-Effizienz für CO erreicht werden. Mit zunehmend positiveren Regenerationspotentialen verringert sich die Faraday-Effizienz für CO leicht. Die geringste CO-Bildung ist bei -1,10 V zu erkennen. Dort beträgt diese im Mittel nur 10 %. In Bezug auf die Stromdichten ist kein nennenswerter Einfluss der Pulsmethode zu erkennen. Ausgenommen ist der Versuch bei -1,10 V. Bei diesem sinkt die Teilstromdichte im Vergleich zu den anderen Messungen etwas schneller, sodass ein Endwert von 7 mA/cm² beziehungsweise ein Mittelwert von 26 mA/cm² erreicht wird.

Gegenteilig verhält sich die Bildung von Methan. Während die Faraday-Effizienzen und Stromdichten bei der konstanten Elektrolyse und den gepulsten Versuchen bei -1,30 V respektive -1,25 V Regenerationspotential vernachlässigbar gering sind, steigen diese bei -1,20 V und -1,15 V bereits leicht an. Bei -1,10 V ist die Methan-Bildung am höchsten und erreicht eine Faraday-Effizienz von maximal 10 %. Im Mittel über den Versuch beträgt die Faraday-Effizienz für Methan 6 % und die Stromdichte 17 mA/cm².

Das Summensignal entspricht übergreifend betrachtet den Erwartungen. Die Faraday-Effizienz schwankt um Mittelwerte im Bereich von 80 % bis 90 %. Die effektive Teilstromdichte bewegt sich im Bereich zwischen 100 mA/cm² und 300 mA/cm². Auffällig jedoch ist der Verlauf der effektiven Stromdichte über die Zeit. Diese nimmt bei dem konstanten Versuch stetig zu, wie bereits im vorigen Kapitel (Abbildung 8.11) beobachtet. Bei den gepulsten Messungen jedoch flacht dieser Anstieg mit zunehmend positivem Regenerationspotential ab. Ab einem Potential von -1,15 V ist kein Anstieg mehr zu erkennen. Dies ist ein Effekt der Pulsmethode, welcher so noch nicht beobachtet wurde.

Es ist nicht mit Sicherheit feststellbar, worauf dieser Effekt basiert. Es wird vermutet, dass ein Zusammenhang zur effektiven Oberfläche der Elektrode besteht. Wie bereits in Kapitel 8.4 erwähnt, muss bei steigender Oberfläche auch der Stromfluss steigen, um ein definiertes Potential zu halten. Die effektive Oberfläche kann größer werden, wenn sich die Rauheit der Kupferoberfläche vergrößert oder der Elektrolyt tiefer in die Elektrode eindringt. Dies scheint durch die periodischen Regenerationsimpulse verhindert zu werden. Dieses Thema wird im Detail in Kapitel 8.5.4 aufgegriffen.

Alles in allem ergibt sich folgendes Bild. Bei der Wahl des richtigen Regenerationspotentials kann die Pulsmethode verwendet werden, um die Ethen-Selektivität zu erhöhen. Gleichzeitig fällt die Selektivität für Wasserstoff. Änderungen bei der Methan- und CO-Produktion sind bei den entsprechenden Potentialen vernachlässigbar. Ein weiterer Effekt ist die Unterbindung des Anstiegs der effektiven Stromdichte. Ein angestrebter Effekt, welcher jedoch weitestgehend ausbleibt, ist die Erhöhung der Langzeitstabilität der Ethen-Erzeugung. Eine mögliche Begründung dafür kann in der nicht hinreichenden Frequenz des Pulsprogramms liegen. Als Konsequenz wurden die Impulszeiten für einen nächsten Versuch weiter verringert auf 2,5 s für den Arbeitsimpuls und 0,5 s für den Regenerationspuls. Damit ist die Frequenz exakt 10-mal so hoch wie bei den Versuchen an den Kupferblechen. Auch der Tastgrad stimmt überein.

Die Resultate dieses Versuchs sind in Abbildung 8.14 dargestellt. Als Arbeitspotential wurde weiterhin mit -1,55 V gearbeitet. Für das Regenerationspotential wurde -1,15 V gewählt. Zwar ist das nicht der Wert mit der maximalen Faraday-Effizienz für Ethen, dafür ist bei diesem Potential die Teilstromdichte für Ethen am höchsten und die effektive Stromdichte nahezu konstant. Unter Verwendung dieses Pulsprogramms hat sich die Langzeitstabilität deutlich verbessert. Ethen wird im Mittel mit einer Faraday-Effizienz von 42 % gebildet. Diese ist nach einer Anfangsphase von etwa 2 h weitestgehend konstant und zeigt nicht den typischen Abfall gegen null. Die entsprechende Stromdichte beträgt im Mittel 101 mA/cm² und ist damit ebenfalls nahezu konstant. Im Gegenzug ist die Wasserstoffbildung erheblich geringer als bei den Versuchen in Abbildung 8.13 und erreicht lediglich Maximalwerte von 29 % für die Faraday-Effizienz und 65 mA/cm² für die Teilstromdichte. Dennoch ist erkennbar, dass die Wasserstoffentwicklung mit der Zeit zunimmt. CO zeigt das übliche Verhalten mit einem Maximum der Faraday-Effizienz von 30 % zu Beginn der Messung, fällt aber sehr schnell ab, sodass die Faraday-Effizienz im Mittel lediglich 13 % beträgt. Methan und Ethan entstehen in nicht relevanten Mengen.

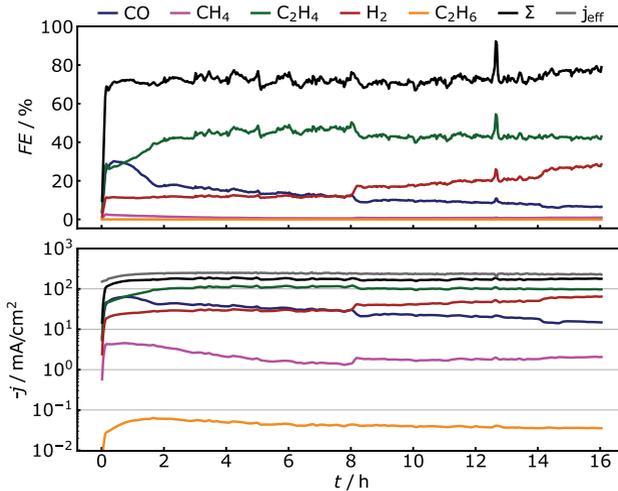


Abbildung 8.14: Verlauf von Faraday-Effizienz und Stromdichte bei einem gepulst potentiostatischen Versuch bei erhöhter Pulsfrequenz (2,5 s -1,55 V; 0,5 s -1,15 V).

Da die Ströme unter Verwendung der GDEs im Allgemeinen deutlich höher sind, ist es sinnvoll, das gesamte Stromprofil während des Pulsens mit Experimenten in der H-Zelle zu vergleichen. Daher sind die Verläufe von Spannung und Strom für einen kurzen Auszug der in Abbildung 8.14 dargestellten Elektrolyse in Abbildung 8.15 gezeigt. Dabei zeigt das Spannungsprofil, wenig überraschend, den zu erwartenden Verlauf eines Rechtecksignals zwischen den beiden Potentialen von Arbeits- und Regenerationsimpuls. Die Stromdichte folgt diesem Profil im Wesentlichen. Während des Arbeitsimpulses ist eine effektive Stromdichte von 300 mA/cm² zu beobachten. Wird auf das Regenerationspotential umgeschaltet, so ergibt sich eine kurze, positive Spitze in der Stromdichte. Diese beträgt bis zu 144 mA/cm² im gezeigten Ausschnitt. Der höchste erreichte anodische Wert über den gesamten Versuch beträgt 207 mA/cm². Nach 0,1 s wechselt die Stromdichte zurück ins Kathodische, wo sie bei 10 bis 20 mA/cm² verweilt. Im Anschluss folgt der nächste Arbeitsimpuls. Integriert man sowohl den anodischen als auch den kathodischen Anteil der Stromdichte, so lässt sich ermitteln, dass der anodische Anteil lediglich 1,3% des gesamten geflossenen Stromes beträgt. Dies ist ein wichtiger Wert in Anbetracht einer potentiellen Umsetzung. Da der anodische Anteil nicht zur Erzeugung von Produkten verwendet wird, muss er als Verlust betrachtet werden. Aus wirtschaftlicher Sicht ist ein geringer Wert demnach erstrebenswert.

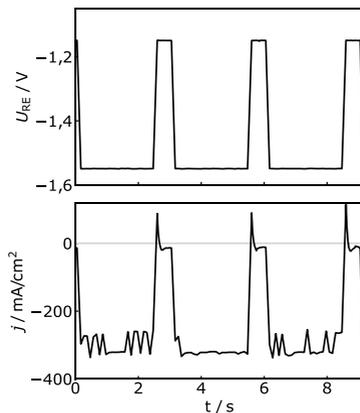


Abbildung 8.15: Darstellung der Verläufe von Spannung (oben) und Stromdichte (unten) während der gepulst potentiostatischen Elektrolyse, dargestellt in Abbildung 8.14. Die dargestellte Zeitspanne umfasst 9 s und ist aus der Mitte des Versuches nach 5 h extrahiert worden.

Verglichen mit Literaturwerten gepulster CO₂-Elektrolysen an nicht-GDEs fallen die Stromdichten erwartungsgemäß erheblich höher aus. Engelbrecht et al. [20] zeigen anodische Stromdichten von weniger als 10 mA/cm². Zum Vergleich besser geeignet ist der prozentuelle Anteil des anodischen Stroms am Gesamtstrom. Auch dieser fällt bei Engelbrecht et al. beim optimalen Regenerationspotential mit weniger als 0,5 % geringer aus als bei den hier präsentierten Ergebnissen, jedoch nur geringfügig. Kimura et al. hingegen verwenden mit 0 V gegen Ag/AgCl ein deutlich anodischeres Regenerationspotential, zudem pulsen sie symmetrisch mit einem Tastgrad von 0,5 [65]. Daher sind die maximale positive und negative Stromdichte deutlich näher beieinander als bei Engelbrecht et al. oder in dieser Arbeit. Als Konsequenz sind die Verluste ebenfalls bedeutend höher. Kimura et al. geben keinen Wert an, aber einer entsprechenden Abbildung der Publikation ist zu entnehmen, dass das Integral der Stromdichte für die anodischen und kathodischen Pulse in der gleichen Größenordnung liegt. Aufgrund der drastisch unterschiedlichen Parameter ist ein Vergleich nur bedingt aussagekräftig.

Zeitgleich zu den Experimenten in dieser Arbeit haben Xu et al. einen Aufsatz zur gepulsten Elektrolyse an GDEs veröffentlicht [125]. Aber auch hier können nur bedingt Vergleiche gezogen werden, da für diese Publikation eine Membran-Elektroden-Einheit (engl. *Membrane-Electrode-Assembly*, MEA) verwendet wurde. Bei dieser existiert kein Katholyt-Kanal oder -fluss, die Arbeitselektrode und die Membran bilden eine Einheit. Durch die kompakte Bauweise kann keine Referenzelektrode eingebracht werden, um

andere Potentiale als das Zellpotential zu messen. Gepulst wurde mit einem Arbeits-Zellpotential von -3,8 V über 60 s, dieses wurde für den Regenerationsimpuls 30 s lang auf -2,0 V angehoben. Während des Arbeitsimpulses wurden Werte von 150 bis 250 mA/cm² erreicht, was etwas weniger als bei den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen ist, sich aber in derselben Größenordnung abspielt. Im Regenerationsimpuls hingegen fließt kein anodischer Strom. Xu et al. argumentieren mit einer Entspannung der Konzentrationsgradienten, um den Effekt der Pulsmethode zu erklären. Aus diesem Grund ist ein anodischer Anteil des Stroms für sie nicht von Interesse, die Stromdichte soll lediglich sinken, sodass die Elektrolyse quasi pausiert wird. Unter Betrachtung von Abbildung 8.13 lässt sich jedoch deutlich erkennen, dass das gewählte Regenerationspotential für diese Arbeit Bedeutung hat und weder zu tief noch zu hoch sein darf. Es kann somit geschlossen werden, dass es sich um zwei Pulsmethoden mit andersartiger Wirkungsweise handelt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass ein sinnvoller Vergleich mit anderen Arbeiten aufgrund stark abweichender, experimenteller Parameter nur bedingt sinnvoll ist. Dennoch konnte in diesem Kapitel klar gezeigt werden, dass die Pulsmethode auch unter Verwendung von GDEs ihre Wirkung zur Erhöhung der Ethen-Selektivität und Langzeitstabilität bei gleichzeitiger Unterdrückung der Wasserstoffevolution beibehält.

Im Vergleich mit den in Tabelle 2.2 angeführten Werten sind Selektivität und Langzeitstabilität, wie sie mithilfe der Pulsmethode erreicht werden, bereits als hoch zu bewerten. Dies gilt auch für den Vergleich mit aktuellen Publikationen [46,95,126,127]. Dennoch erreichen Dinh et al. mit 70 % Faraday-Effizienz für Ethen über 150 h eine höhere Selektivität [22]. Neben einem anderen Aufbau der Katalysatorschicht unterscheidet sich das dort verwendete GDE-Konzept von dem in diesem Kapitel vorgestellten. Anstelle einer leitfähigen GDL wird dort eine PTFE-basierte GDL (P-GDL) eingesetzt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die kohlenstoffbasierte C-GDL nachteilige Eigenschaften für die Elektrolyse aufweist. Dies wird im folgenden Kapitel näher untersucht.

8.5.4 Einfluss der Kohlenstoff-Gasdiffusionslage auf die Elektrolyse

Um den Einfluss der Kohlenstoff-GDL näher zu untersuchen, wurde eine solche ohne Aufbringen einer Katalysatorschicht zur Elektrolyse eingesetzt. Dies ist möglich, da die leitende Kohlenstoff-GDL selbst als Elektrode fungieren kann. Die Kohlenstoff-GDL ist kein geeigneter Katalysator für die CO₂-Elektrolyse, daher lief bei dem Experiment ausschließlich Wasserspaltung in signifikantem Maße ab. Die entsprechend gemessene Stromdichte während des Experiments ist in Abbildung 8.16 dargestellt.

Die Stromdichte stabilisiert sich nach einer Anfangsphase kurzzeitig bei etwa 250 mA/cm². Binnen der 2 h steigt sie jedoch auf Werte von bis zu 440 mA/cm². Trotz der Temperierung des Systems ist somit eine signifikante Erhöhung der effektiven Stromdichte zu beobachten, welche deutlich stärker ausfällt als bei Elektroden mit Katalysatorschicht.

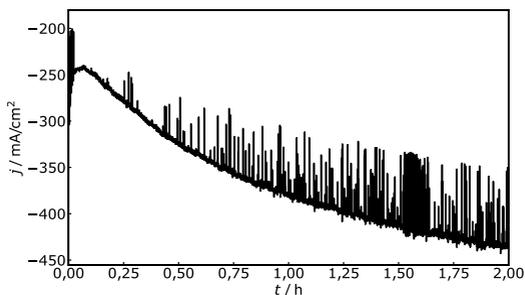


Abbildung 8.16: Effektive Stromdichte bei einer zweistündigen, potentiostatischen Elektrolyse bei -1,6 V unter Einsatz einer Kohlenstoff-GDL ohne Katalysatorschicht als GDE.

Dieser Umstand könnte dem Effekt der Elektrobenetzung zuzuschreiben sein [128 (S. 133–138),129]. Zu Beginn des Experiments ist nur die Oberfläche der Elektrode benetzt. Durch die hydrophobe mikroporöse Schicht der GDL wird ein weiteres Eindringen des Elektrolyten in die Elektrode verhindert. Dies ändert sich jedoch, sobald ein Potential an der Elektrode angelegt wird. Durch deren Polarisation wird diese hydrophiler, sodass der Elektrolyt nach und nach in die Struktur der Elektrode vordringt. Damit steigt die aktive Oberfläche der Elektrode an, und es muss mehr Strom fließen, um das Potential zu halten. Da sich die Stromdichte, wie sie in Abbildung 8.16 dargestellt ist, auf die makroskopische Oberfläche bezieht, steigt die entsprechende Stromdichte an. Poröse Strukturen haben große Oberflächen. Daher ist der Effekt bei einer leitfähigen GDL besonders ausgeprägt.

Auch mit einer Katalysatorschicht auf der GDL kann dieser Effekt auftreten. In diesem Fall würden ebenfalls eine über die Zeit steigende Stromdichte, sowie zunehmend höhere Anteile an Wasserstoffevolution in Bezug auf die Faraday-Effizienz (Abbildung 8.17a und b) erwartet. Letzteres ist jedoch kein eindeutiges Indiz, da es auch durch Degradation des Kupfer-Katalysators zu vermehrter Wasserstoffproduktion kommt.

Betrachtet man die Abbildung 8.11 und Abbildung 8.12 erneut, so sind sowohl die steigende Stromdichte als auch die steigende Faraday-Effizienz für Wasserstoff zu erkennen. Die Wasserstoffevolution steigt deutlich, selbst in Bereichen, in denen die Ethen-Erzeugung stabil ist. Dies spricht dafür, dass zumindest ein Teil der steigenden

Faraday-Effizienz für Wasserstoff auf die zunehmende Benetzung der Kohlenstoff-GDL zurückzuführen ist. Konsequenterweise wäre die Verwendung einer nicht-leitfähigen GDL, wie zum Beispiel einer PTFE-basierten P-GDL von Vorteil (Abbildung 8.17c).

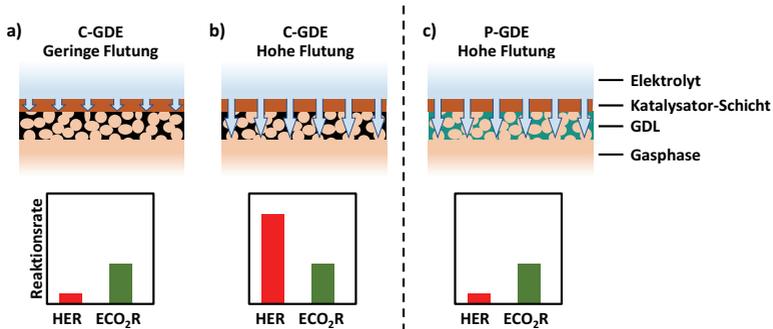


Abbildung 8.17: Schematische Darstellung der Abläufe bei unterschiedlichem Flutungszustand der GDE. Der Übersichtlichkeit halber ist der GDE-Schichtaufbau vereinfacht dargestellt. a) Nur die Katalysatorschicht einer C-GDE ist benetzt, somit läuft hauptsächlich die CO₂-Reduktion ab. b) Dringt der Elektrolyt weiter in die Struktur der C-GDL ein, so nimmt diese als aktive Elektrode an der Reduktion teil und produziert vermehrt Wasserstoff. Selbst wenn die Rate der ECO₂R konstant bleibt, überwiegt die HER. c) Bei hoher Flutung aber unter Verwendung einer nicht-leitfähigen P-GDL bleibt der in b) beschriebene Effekt aus.

Wie bereits in Kapitel 8.5.3 erläutert, kann die Anwenden der Pulsmethode sowohl das Ansteigen der Stromdichte verhindert (Abbildung 8.13) als auch die Wasserstoffevolution unterdrückt werden (Abbildung 8.14). Es ist daher naheliegend, dass die Wirkungsweise der Pulsmethode mit einer Unterdrückung der Elektrodenbenetzung zusammenhängt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es durch die Pulsmethode regelmäßig zur teilweisen Depolarisation der Elektrode kommt. Dadurch gewönne die Elektrode temporär ihre Hydrophobizität zurück und der Elektrolyt zöge sich aus dieser zurück. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass es sich dabei um den alleinigen Wirkungsmechanismus der Methode handelt. Wäre dem so, dürfte sie nur an GDEs, nicht aber an Kupferblechelektroden Wirkung zeigen.

Unter Berücksichtigung des Effektes der Elektrobenetzung wird nun verständlich, warum Dinh et al. [22] durch die Verwendung von PTFE-basierten GDLs erheblich höhere Selektivitäten und Langzeitstabilitäten für die Ethen-Produktion erreichen (vgl. Tabelle 2.2). Daher wurden im Zuge dieser Arbeit ebenfalls Versuche an PTFE-basierten GDEs durchgeführt. Diese werden im nächsten Kapitel behandelt.

9 Anwendung von PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden zur elektrochemischen CO₂-Reduktion

Am Ende des vorigen Kapitels ist bereits angedeutet worden, welche Vorteile PTFE-basierte GDLs (P-GDLs) mit sich bringen. Die Aufgabe der elektrischen Kontaktierung (Ableiter) wird hier von der GDL abgekoppelt. So wird die GDL im Betrieb nicht mehr polarisiert und kann nicht mehr aufgrund von Elektrobenetzung geflutet werden. Sollte es dennoch zur Flutung kommen, kann die P-GDL nicht selbst als Elektrode an der Elektrolyse teilnehmen und unerwünschte Produkte erzeugen. Die Verwendung von PTFE-Membranen bedingt den Einsatz eines zusätzlichen Ableiters. Dieser kann unabhängig von der GDL gewählt werden, sowohl in Bezug auf das Material als auch auf dessen Geometrie.

Gleichzeitig bringt der Einsatz von P-GDLs zwei neue Herausforderungen mit sich, skizziert in Abbildung 9.1. Erstens muss der Ableiter zwischen GDL und Katalysatorschicht aufgebracht werden, weshalb auch durch die Ableiterschicht Gas diffundieren können muss. Dafür darf der Ableiter nicht zu dick sein. Trotzdem muss die Dicke der Schicht hinreichend sein, um die hohen Ströme verlässlich und ohne zu große Spannungsabfälle zu leiten.

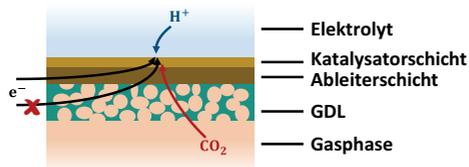


Abbildung 9.1: Skizze der Funktionsweise einer GDE mit nicht-leitender GDL. Elektronen können nicht mehr durch die GDL zum Reaktionsort wandern. Die Katalysatorschicht bietet ebenfalls keine hinreichende Leitfähigkeit. Daher ist zwischen der GDL und der Katalysatorschicht eine zusätzliche, leitfähige Ableiterschicht eingebracht. Die Versorgung mit Protonen und CO₂ wird weiterhin über den Elektrolyten respektive der Gasphase realisiert. Das CO₂ muss dabei die Ableiterschicht passieren. Diese muss folglich in der Lage sein, Gase passieren zu lassen.

Alternativ kann der Ableiter, wie bei Dinh et al., auf dem Katalysator aufgebracht werden. In dieser Konfiguration ist der Ableiter vollständig geflutet. Folglich muss der Ableiter ebenfalls dünn genug sein, dass der Katalysator für den Elektrolyten zugänglich bleibt.

Die zweite Herausforderung besteht in der Kontaktierung der GDE. Betrachtet man erneut den Aufbau der Flusszelle in Abbildung 7.1, so ist erkennbar, dass die GDE im vorhandenen Aufbau rückseitig kontaktiert wird. Dies ist bei den PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden (P-GDEs) nicht möglich, da ausschließlich die Katalysatorseite leitfähig ist.

Als GDL wurden Filtermembranen aus PET mit einer mikroporösen Schicht aus PTFE auf der Oberseite gewählt. Es handelt sich hierbei um ein großtechnisch erzeugtes sowie kommerziell und kostengünstig erhältliches Produkt. Die PET- und die PTFE-Schicht sind beide als Fasergelege realisiert. Die Fasern der PET-Schicht haben eine vergleichsweise hohe Dicke und sind mit bloßem Auge erkennbar. Im Gegensatz dazu besteht die PTFE-Schicht aus deutlich filigraneren Fasern, sodass die Porengröße laut Hersteller bei 200 nm liegt. Durch die PTFE-Oberfläche ist die GDL hydrophob. Sowohl das Aufbringen eines geeigneten Ableiters auf die P-GDL als auch die Kontaktierung der GDE in der Zelle werden im folgenden Kapitel behandelt¹⁶.

9.1 Erzeugung eines Ableiters und Kontaktierung der GDE

Das Material des Ableiters kann, wie bereits erwähnt, frei gewählt werden. Es gilt dabei zu berücksichtigen, dass der Ableiter, im Gegensatz zur GDL, sehr wohl dem Effekt der Elektrobenetzung unterliegt, und davon auszugehen ist, dass auch direkt am Material des Ableiters Elektrolyse abläuft. Es ist daher naheliegend, den Ableiter aus Kupfer herzustellen. Kupfer ist das Material, welches auch als Katalysator verwendet wird. Demzufolge ist anzunehmen, dass auch der Ableiter eine katalytische Aktivität in Richtung der Zielprodukte zeigt. Somit sollte sich das Mitreagieren der Ableiterschicht weniger gravierend auf die Produktverteilung auswirken.

Die verwendete Katalysatorschicht zeigt keine elektrische Leitfähigkeit, da die Schicht dünn ist und zu großen Teilen aus einem nichtleitenden Polymer besteht. Alle Versuche, die Leitfähigkeit durch Hinzufügen größerer Kupferpartikel oder durch Erhöhung der Schichtdicke zu verbessern, sind fehlgeschlagen. In der Fachliteratur wurde bereits mehrfach von gesputterten Kupferschichten berichtet, welche mit einer Schichtdicke von einigen 100 nm hinreichende Leitfähigkeiten zeigen. Am Lehrstuhl für

¹⁶ Große Teile in Kapitel 9 präsentierten Ergebnisse wurde in Quelle [130] veröffentlicht.

Funktionsmaterialien war eine Aufdampfanlage für das thermische Aufbringen von Kupferschichten vorhanden, weshalb entsprechende Kupferschichten aufgedampft wurden, anstatt sie zu sputtern. Dabei wurden Schichtdicken zwischen 200 und 600 nm evaluiert. Es stellte sich heraus, dass erst ab 400 nm verlässlich eine ausreichende Leitfähigkeit erreicht wird. Aus diesem Grund sind alle für dieses Kapitel verwendeten Elektroden mit dieser Schichtdicke hergestellt worden.

Anschließend wurde der Katalysator zusammen mit einem Binder als Tinte auf die Elektrode aufgebracht, analog zur Präparation von C-GDEs. Auf das Zusammenspiel von Ableiter und Katalysatorschicht wird in Kapitel 9.2 genauer eingegangen.

Die so erzeugte GDE muss vorderseitig kontaktiert werden. Die Kontaktierung in der verwendeten Flusszelle nach Abbildung 7.1 erfolgt jedoch von der Rückseite und musste demnach modifiziert werden. Dafür wurden mehrere Optionen in Betracht gezogen. Die einfachste Lösung ist vermeintlich das Tauschen der Positionen von GDE und Kontaktrahmen, sodass letzterer vor der Arbeitselektrode sitzt. Dies hat sich jedoch als nicht praktikabel herausgestellt. Der Kontaktrahmen sitzt in diesem Falle auf der dem Katholyten zugewandten Seite der GDE. Folglich befindet sich der Katholyt ebenfalls im Fenster des Kontaktrahmens. Der Kontaktrahmen hat eine Stärke von 1 mm, und sein Fenster schließt bündig mit dem Fenster der Dichtung ab. Daher steht der Katholyt in direktem Kontakt mit der Innenfläche des Kontaktrahmens. Dieser kann folglich als Elektrode an der Elektrolyse teilnehmen, was nicht erwünscht ist. Die Problematik wurde durch einen Versuch belegt. Dafür wurde eine P-GDL ohne jegliche Ableiter- oder Katalysatorschicht wie eine GDE in die Zelle eingebaut. Abbildung 9.2b zeigt den Stromverlauf über 1 h bei einem angelegten Potential von -1,6 V. Es wurde eine Stromdichte von durchschnittlich 82 mA/cm² gemessen, was für einen ausgeprägten Kontakt zum Elektrolyten spricht. Dies wird bestätigt durch das ebenfalls in Abbildung 9.2b dargestellte elektrochemische Impedanzspektrum (EIS). Um den Zellwiderstand abzuschätzen, kann der Realanteil der Impedanz beim Nulldurchgang der imaginären Achse hergenommen werden [131]. Dieser beträgt im gegebenen Falle 3,5 Ω. Damit liegt er in derselben Größenordnung wie der entsprechende Wert bei Verwendung einer C-GDE in der Standardkonfiguration (Abbildung 7.1) mit 1,8 Ω (Abbildung 9.2a). Da die einzige leitfähige Komponente auf der Kathodenseite der Kontaktrahmen ist, kann gefolgert werden, dass dieser ausreichenden Kontakt zum Elektrolyten hat, um als Elektrode signifikante Stromdichten umzusetzen.

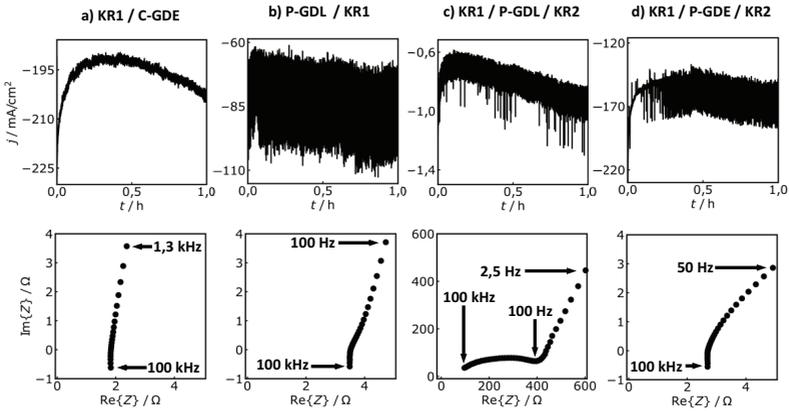


Abbildung 9.2: Darstellung der Stromdichte bei einem Potential von $-1,6\text{V}$ (oben) und einem Ausschnitt des elektrochemischen Impedanzspektrums (unten, aufgenommen in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration) bei Anwendung verschiedener Elektroden- und Zellkonfigurationen. Die jeweilige Konfiguration ist den Überschriften der Unterabbildungen zu entnehmen. KR1 und KR2 stehen für den ursprünglichen respektive sekundären Kontaktrahmen. Da unterschiedliche Ausschnitte der jeweiligen Impedanzspektren gezeigt sind, sind die Extremwerte mit den jeweiligen Frequenzen gekennzeichnet. a) Der ursprüngliche Kontaktrahmen sitzt hinter einer C-GDE, wie es in den vorigen Kapiteln der Fall war. b) Der ursprüngliche Kontaktrahmen sitzt vor einer P-GDL. c) Der ursprüngliche Kontaktrahmen sitzt hinter einer P-GDL, vor dieser sitzt der sekundäre Kontaktrahmen. d) Analog zu c), aber mit einer leitfähigen und Katalysator-beschichteten P-GDE anstatt einer P-GDL.

Die Variante, den Kontaktrahmen (fortan: ursprünglicher Kontaktrahmen) vor der GDE zu positionieren, ist demnach keine geeignete Lösung. Als Alternative wurde ein sekundärer Kontaktrahmen aus Kupfer mit den Außenmaßen $52\text{ mm} \times 43\text{ mm}$ und einem Fenster von $38\text{ mm} \times 33\text{ mm}$ eingeführt. Er wurde vor der GDE in die Zelle eingebaut, während der ursprüngliche Kontaktrahmen wie vorgesehen hinter der GDE verblieb. Der Ausschnitt der Zelle ist in Abbildung 9.3a gezeigt. Die Maße des sekundären Rahmens sind einerseits so gewählt, dass er die GDE allseitig überlappt und diese kontaktiert. Andererseits ist der Überlapp gering genug gewählt, dass das Fenster des sekundären Kontaktrahmens größer ist, als das der übrigen Komponenten. Damit überlappt die folgende Dichtung (Dichtung 5) den sekundären Kontaktrahmen. Mit einer Stärke von $25\text{ }\mu\text{m}$ ist der Rahmen dünn genug, dass die Dichtung diesen abdrücken und vom Katholyten isolieren kann. Zuletzt sind die äußeren Maße des sekundären Rahmens größer als die der GDE gewählt. Dadurch steht dieser rundum seitlich der GDE hervor,

sodass der hinter der GDE platzierte ursprüngliche Kontaktrahmen den sekundären Kontaktrahmen kontaktieren kann. Dieses Konzept ist in Abbildung 9.3b verdeutlicht.

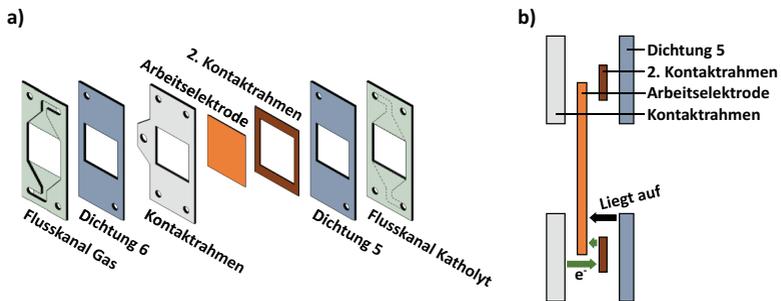


Abbildung 9.3: a) Ausschnitt aus der Explosionszeichnung der Flusszelle (vgl. Abbildung 7.1) inklusive des zusätzlichen Kontaktrahmens. b) Seitliche Ansicht des neuen Kontaktierungskonzepts. Die grünen Pfeile zeigen den Pfad, entlang dessen die Elektronen zur Arbeitselektrode wandern. Der schwarze Pfeil deutet an, dass die Dichtung Nr. 5 durch den Druck der Verschraubung und die geringe Stärke des zweiten Kontaktrahmens direkt auf der GDE aufliegt. Dadurch wird der zweite Kontaktrahmen vollständig vom Elektrolyten abgeschirmt.

Auch für die neue Konfiguration wurde ein Testexperiment mit einer nichtleitenden P-GDL anstelle einer GDE durchgeführt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 9.2c dargestellt. Bei einem Potential von $-1,6$ V wurde eine geringe Stromdichte von unter 1 mA/cm^2 gemessen. Das gemessene Impedanzspektrum unterscheidet sich ebenfalls grundlegend von dem in Abbildung 9.2b. Allgemein spielt sich die Messung in der Größenordnung von mehreren $100 \text{ } \Omega$ ab, der Widerstand ist folglich um zwei Größenordnungen höher. Der Verlauf zeigt einen stark gestauchten Halbkreis mit anschließendem ansteigendem Ast und damit ein komplexeres Bild als erwartet. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Katholyt bei Zu- und Ablauf trotz allem die Durchlässe des ursprünglichen Kontaktrahmens passieren muss. Diese haben jedoch eine sehr geringe Fläche und sind deutlich weiter von der Gegenelektrode entfernt, sodass sie mit einem hohen Widerstand behaftet sind. Dennoch können in diesem System sowohl der ursprüngliche als auch der sekundäre Rahmen potentiell Kontakt zum Elektrolyten aufweisen. Die somit steigende Komplexität des Systems ist vermutlich der Grund für den Verlauf des Impedanzspektrums. Alles in allem kann dennoch festgehalten werden, dass der Stromfluss um mehr als zwei Dekaden geringer und der Widerstand entsprechend höher ist. Somit kann unter Einsatz einer GDE davon ausgegangen werden, dass die Elektrolyse an den Kontaktrahmen nur einen vernachlässigbar geringen Anteil der Gesamtelektrolyse darstellt.

Zuletzt sind in Abbildung 9.2d die Ergebnisse der Tests unter Verwendung einer vollständigen P-GDE gezeigt. Bei einem Potential von -1,6 V wurde eine Stromdichte von durchschnittlich 154 mA/cm² erreicht. Der Zellwiderstand belief sich auf 2,7 Ω. Beide Werte sind vergleichbar mit denen der Standardkonfiguration in Abbildung 9.2a. Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass die neue Kontaktierungsweise hinreichende Leitfähigkeit zur GDE bietet. Gleichzeitig ist der ungewünschte Kontakt mancher Bauteile mit dem Elektrolyten nahezu unterbunden.

9.2 Untersuchung der Funktionalität der Einzelkomponenten

Die P-GDEs unterscheiden sich in Konzept und Aufbau grundlegend von der kohlenstoffbasierten Alternative. Durch die zusätzliche Ableiterschicht liegt ein weiterer Faktor im Zusammenspiel der Teilkomponenten der GDE vor. Die Schlüsselkomponenten sind dabei namentlich die hydrophobe, mikroporöse PTFE-Schicht (MPL), der aufgedampfte Kupfer-Ableiter sowie der Binder und der Katalysator, die gemeinsam via Dropcasting aufgebracht wurden. In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften und Auswirkungen der Einzelkomponenten auf das Gesamtsystem näher beleuchtet werden. Dafür wurde die GDL bzw. GDE an verschiedenen Punkten der Präparation untersucht.

Als erstes wurde die GDL ohne Ableiter- oder Katalysatorschicht betrachtet. Zu diesem Zweck wurden REM-Aufnahmen angefertigt und der Kontaktwinkel der Probe bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 9.4a dargestellt. Die REM-Aufnahme zeigt die Aufsicht auf die MPL der GDL. Wie zu erwarten ist das PTFE-Fasergelege zu erkennen. Dieses ist ungeordnet und zeigt Knotenpunkte, an welchen die Fasern vernetzt sind. Der Durchmesser der Fasern liegt im Bereich von 100 nm. Die Abstände der Fasern voneinander sind deutlich größer und reichen bis in den Mikrometer-Bereich. Die vom Hersteller angegebene Porengröße fällt mit 0,2 μm deutlich geringer aus. Da es sich bei den verwendeten Membranen eigentlich um Filtermaterialien handelt, bezieht sich die Angabe der Porengröße auf die minimale Größe der Partikel, welche den Filter nicht passieren können. Daher muss der Wert nicht zwingend dem Abstand einzelner Fasern entsprechen.

Die Poren sind klein genug, um einen wässrigen Elektrolyten zuverlässig am Eindringen zu hindern. Das hat vor allem mit dem hohen Kontaktwinkel der Membranen zu tun. In Abbildung 9.4a ist unterhalb der REM-Aufnahme eine entsprechende Kontaktwinkel-Messung gezeigt. Dieser lässt sich entnehmen, dass der Kontaktwinkel bei 127° liegt. Folglich weist die GDL ausgezeichnete Hydrophobizität auf.

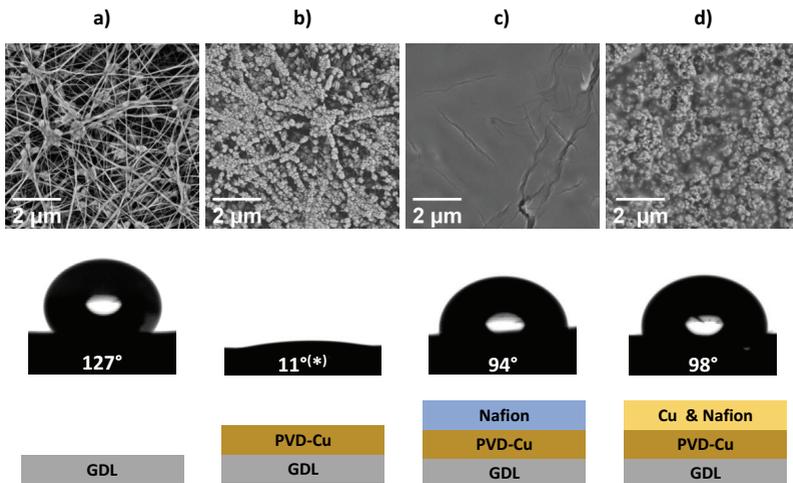


Abbildung 9.4: REM-Aufnahmen¹⁷ und Kontaktwinkelmessungen für die GDE bzw. GDL zu verschiedenen Zeitpunkten des Präparationsprozesses. Unter der jeweiligen Messung ist der entsprechende Schichtaufbau skizziert. Gezeigt sind: a) Eine unbehandelte GDL. b) Eine mit Kupfer bedampfte GDL. c) Eine GDL mit Kupferableiter und einer via Dropcasting aufgetragenen Schicht des Binders, jedoch ohne Kupferanopartikel. d) Eine vollständige GDE mit Kupferableiter und einer Dropcasting-Schicht aus Binder und Kupferanopartikeln. Der Kontaktwinkel bei b) ist mit einem Sternchen versehen, da dieser nicht stabil war und der Tropfen über die Zeit weiter spreitete.

Bei der Elektrodenpräparation wurde im ersten Schritt eine 400 nm dicke Schicht Kupfer aufgedampft. Die resultierenden Strukturen wurden auf dieselbe Weise untersucht und sind in Abbildung 9.4b gezeigt. Auf der REM-Aufnahme ist die Faserstruktur der PTFE-MPL noch deutlich zu erkennen. An dieser sind während des Bedampfungsprozesses Kupferkristallite gewachsen, sodass ein Großteil der Fasern mit diesen besetzt ist. Nur an wenigen Stellen sind die eigentlichen Fasern noch direkt zu erkennen. Es bildet sich demnach keine planare, durchgängige Kupferschicht aus. Dies ist von zentraler Bedeutung, da davon ausgegangen werden kann, dass die Gasdiffusion durch die Elektrode von der Kupferschicht nicht oder nur geringfügig gehindert wird. Eine weitere Konsequenz ist das drastische Absinken des Kontaktwinkels. Dadurch, dass kaum

¹⁷ Die REM-Aufnahmen wurden von Nicole Hall angefertigt; Kontaktwinkelmessungen wurden mit Unterstützung von Hendrik Hoffmann am Lehrstuhl WV der Universität Bayreuth durchgeführt. Vielen Dank allen Beteiligten.

noch hydrophobes PTFE dem Elektrolyten ausgesetzt ist, sinkt der Kontaktwinkel von 127° auf 11° und weniger. Der hydrophobe Effekt der MPL ist demnach zumindest an der Oberfläche vollständig aufgehoben.

Bei der Elektrodenpräparation folgt nach dem Aufdampfen die Erzeugung der Katalysatorschicht via Dropcasting. Bei dieser Methode werden aber zwei Komponenten, der Binder und die Kupfernanopartikel, gleichzeitig aufgebracht. Um diese einzeln zu untersuchen, wurde an dieser Stelle eine Schicht Tinte aufgetropft, in welcher Nafion in der korrekten Konzentration enthalten war, aber keine Kupfernanopartikel¹⁸. Die Ergebnisse in Abbildung 9.4 zeigen ein Bild, welches sich deutlich von den zuvor besprochenen Fällen unterscheidet. Die REM-Aufnahme zeigt nun eine kontinuierliche Schicht. Die Menge an aufgebrachtem Binder ist demnach hoch genug, um die poröse Struktur des Fasergeleges vollständig zu bedecken. Das Verschließen der Poren ist bei dem Binder unproblematisch. Zum einen enthält die Schicht im Normalfall den Katalysator, zum anderen ist er quellfähig und protonenleitend. Damit gelangen sowohl Gas- als auch Flüssigphase zum Reaktionsort. Der Kontaktwinkel steigt im Vergleich zu Abbildung 9.4b wieder deutlich auf 94°. Die Hydrophobizität ist überraschend hoch für ein quellbares Polymer, entspricht jedoch den Literaturwerten [132]. Für die Funktionalität der GDE ist dieser Umstand ebenfalls zuträglich, da die eingebüßte Hydrophobizität der MPL teilweise durch den Binder wiederhergestellt wird.

Zuletzt wurden entsprechende Messungen an einer vollständigen GDE mit Ableiter, Binder und Katalysator durchgeführt. Diese wurde gemäß Rezept Cu10 (Tabelle 8.1) hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.4d dargestellt. Auf der REM-Aufnahme ist erneut eine durchgängige Schicht zu erkennen. Erwartungsgemäß sind die Kupfernanopartikel in eine Matrix aus Nafion eingebettet. Im Vergleich zu der Nafion-Schicht ohne Partikel ist die Rauheit der Oberfläche gestiegen. Der Kontaktwinkel ist mit 98° geringfügig höher im Vergleich mit der reinen Nafion-Schicht. Dies ist wahrscheinlich auf die höhere Rauheit, nicht aber auf die Kupferpartikel selbst, zurückzuführen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass der aufgedampfte Ableiter als Ummantelung der PTFE-Fasern und nicht als klassische Schicht vorliegt. Dadurch wird die Hydrophobizität der PTFE-Fasern ausgesetzt. Die folgende Schicht aus Binder und Katalysator bildet eine durchgehende Schicht, welche die Hydrophobizität der Oberfläche wiederherstellt.

¹⁸ Theoretisch wäre denkbar, auch eine Schicht mit Kupfernanopartikeln aber ohne Binder aufzubringen. Da die Partikel allein aber keine Haftung auf der aufgedampften Kupferschicht zeigen, ist in der Konfiguration keine sinnvolle Analyse möglich.

Sobald sich der Ableiter auf der GDL befindet, ist es im Prinzip möglich, Elektrolysen an der Elektrode durchzuführen. Der Ableiter ist nicht als Katalysator gedacht. Da er jedoch aus Kupfer besteht, kann erwartet werden, dass er Aktivität bezüglich der CO₂-Elektrolyse zu Ethen zeigt. Dafür spricht auch, dass im Zuge anderer Arbeiten bereits gezeigt wurde, dass gesputterte Kupferschichten gute ECO₂R-Katalysatoren sind [133]. Daher wurden, um die Daten in Abbildung 9.4 zu ergänzen, Elektrolysen an den teilfertigen Elektroden durchgeführt. Lediglich für die GDL ohne Ableiter war dies nicht möglich, da die leitfähige Komponente fehlt.

An einer nur mit einem Ableiter versehenen GDL wurde eine vierstündige, konstante potentiostatische Elektrolyse bei -1,6 V durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.5 gezeigt.

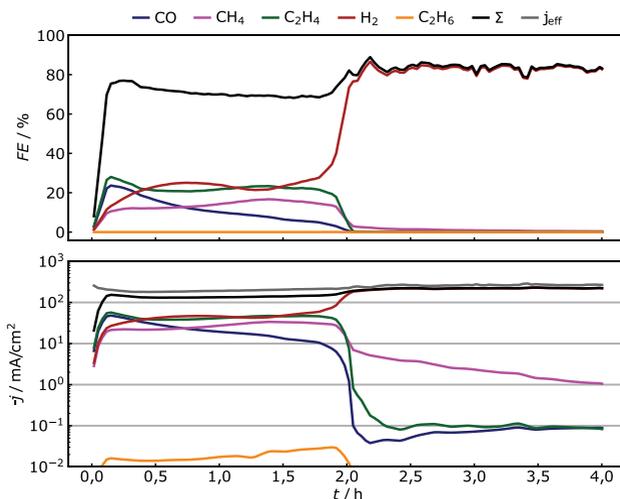


Abbildung 9.5: Ergebnisse eines potentiostatischen Elektrolyseversuchs an einer mit einem Ableiter versehenen P-GDL über 4 h. Gezeigt sind die Faraday-Effizienzen und die Teilstromdichten.

Der Verlauf der Elektrolyse ist in zwei Hälften zu unterteilen. Binnen der ersten 2 h wird CO₂ zu den üblichen Produkten elektrolysiert. Die Faraday-Effizienzen liegen mit durchschnittlich 21 % für Ethen, 24 % für Wasserstoff, 11 % für CO und 13 % für Methan in einem für einen Kupferkatalysator erwartbaren Bereich. Im Vergleich zu den bisherigen Versuchen an GDEs ist die Methan-Selektivität erhöht, im breiteren Kontext der CO₂-Reduktion an Kupfer aber nicht außerordentlich. Über den zweistündigen Zeitraum sind alle Produkte bis auf CO zeitlich annäherungsweise konstant. Die CO-Selektivität sinkt mit

der Zeit, wie bereits mehrfach beobachtet. Nach 2 h ist eine abrupte Änderung zu beobachten. Fortan wird ausschließlich Wasserstoff produziert, die CO₂-Reduktion kommt zum Erliegen. Es konnte zudem festgestellt werden, dass die verwendete GDE nach dem Experiment vollständig mit Elektrolyten getränkt war.

Die Ergebnisse lassen mehrere Schlüsse zu. Während des gesamten Experiments fließen Stromdichten im Bereich von bis zu 288 mA/cm². Die Ableiterschicht ist demnach ausreichend leitfähig, um solch hohe Stromdichten zu unterstützen. Die erste Hälfte des Experiments zeigt, dass der Kupfer-Ableiter eine gewisse Aktivität zur CO₂-Reduktion zeigt, vor allem aber, dass Wasserstoff nur in geringen Mengen gebildet wird. Damit bestätigt sich die Hypothese, dass ein Kupferableiter eine geeignete Wahl für einen ECO₂R-spezifischen Ableiter ist. Die zweite Hälfte des Experiments zeigt jedoch, dass Flutung ein Problem für den Betrieb darstellt. Diese Beobachtung deckt sich mit der Feststellung, dass das Aufdampfen von Kupfer die Hydrophobizität der Elektrode aufhebt (Abbildung 9.4). Demnach ist eine GDL mit aufgedampfter Kupferschicht allein nicht zur Elektrolyse geeignet.

Die Kontaktwinkelmessungen aus Abbildung 9.4 legen nahe, dass diese Problematik durch das Aufbringen einer Binder-Schicht behoben werden kann, da letztere als Barriere gegen Flutung wirkt und eine hydrophobe Oberfläche besitzt. Dieser Erkenntnis folgend wurde als nächster Schritt eine Elektrolyse an einer GDL mit Ableiter- und zusätzlicher Nafion-Schicht durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.6 dargestellt und unterscheiden sich drastisch von denen in Abbildung 9.5. Der Hauptunterschied liegt darin, dass durch die Verwendung einer Binderschicht keine spontane Flutung auftritt und der Versuch über 20 h durchgeführt werden konnte. Die Stromdichte lag im Mittel über den Versuch bei 186 mA/cm². Im Vergleich zum Versuch ohne Binder (230 mA/cm²) fällt diese geringer aus. Das deutet darauf hin, dass die Phasengrenze zwischen Elektrolyten und Kupferschicht verschlechtert ist, was aufgrund der Binderschicht den Erwartungen entspricht. Es kann gefolgert werden, dass die Binderschicht wie beabsichtigt einer Flutung der Elektrode entgegenwirkt.

Zu Beginn des Versuches entsteht selektiv Ethen. Binnen der ersten 2 h liegt die entsprechende Faraday-Effizienz bei 38 %. Wasserstoff wird mit einer Faraday-Effizienz von 8 % gebildet, CO mit 5 %. Methan und Ethan sind vernachlässigbar. Damit ist die Ethen-Selektivität beinahe auf dem Niveau der in Kapitel 8.5 gezeigten Experimente, die Wasserstofferzeugung sogar noch geringer. Jedoch steigt letztere mit der Zeit stark an, während die Ethen-Erzeugung sinkt. Nach etwas mehr als 7 h übersteigt die Faraday-Effizienz für Wasserstoff dadurch die für Ethen. Nach Ablauf der 20 h wird auch bei diesem Versuch mit einer Faraday-Effizienz von 65 % maßgeblich Wasserstoff hergestellt.

Die Summe der Faraday-Effizienzen ist zu Beginn des Experiments mit unter 60 % auffällig gering. Es liegt daher nahe, dass eine große Menge an flüssigen Produkten gebildet wird.

Die Stromdichten fallen im Vergleich zu den potentiostatischen Experimenten an C-GDEs gering aus. Daher liegt die maximale Teilstromdichte für Ethen trotz der hohen Faraday-Effizienz lediglich bei 41 mA/cm².

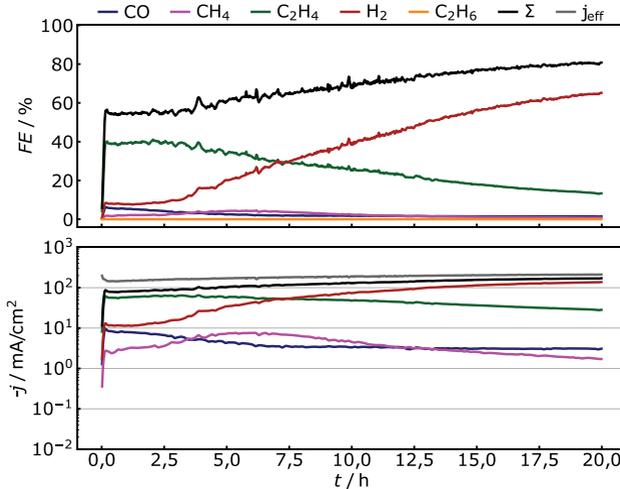


Abbildung 9.6: Verlauf einer zwanzigstündigen Elektrolyse bei konstanten $-1,6$ V unter Verwendung einer GDL mit Ableiter- und Binderschicht ohne Kupfernanopartikel.

Alles in allem verhindert die Binderschicht das spontane Fluten der GDE und scheint zudem einen positiven Effekt auf die Ethen-Selektivität zu haben. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass Stromdichte, Ethen-Selektivität und Langzeitstabilität bei der gegebenen Konfiguration hinter den Resultaten der Experimente an den C-GDEs zurückbleiben. Die geringe Stromdichte kann wahrscheinlich durch die geringe Oberfläche der dünnen Kupferschicht begründet werden. Bezüglich Stabilität und Selektivität kann als Argument angeführt werden, dass es sich bei der aufgedampften Schicht nicht um einen für die CO₂-Reduktion optimalen Nanokatalysator handelt, wie er bei den Versuchen an C-GDEs zum Einsatz kam.

Folglich ist der Einsatz eines solchen Katalysators der nächste sinnvolle Schritt. Dafür wurden Elektrolysen an vollständigen GDEs mit einer Ableiterschicht und einer Schicht aus Binder und Kupfernanopartikeln durchgeführt. Eine Elektrolyse über 60 h ist gezeigt in Abbildung 9.7. Allein der Umstand, dass die Elektrolyse über 60 h kontrolliert aufrechterhalten werden konnte, hebt sie von allen bisher vorgestellten Elektrolysen an

GDEs ab. Die effektive Stromdichte bei dem Versuch betrug im Mittel 274 mA/cm². Der Maximalwert von 295 mA/cm² weicht nicht stark vom Mittelwert ab, was verdeutlicht, dass kein signifikanter Anstieg der effektiven Stromdichte zu beobachten ist. Dies unterscheidet die gezeigte Messung grundsätzlich von allen konstant potentiostatischen Versuchen an C-GDEs und es bestätigt die in Kapitel 8.5.4 formulierte Hypothese, dass die Kohlenstoff-GDL mit zunehmender Flutung an der Reaktion teilnimmt.

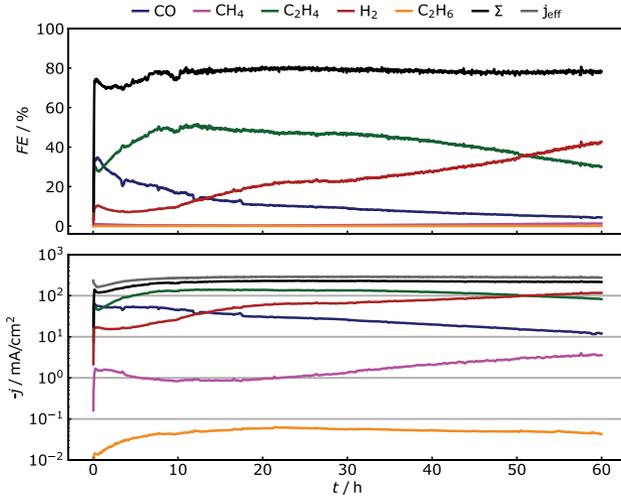


Abbildung 9.7: 60-stündige, konstant potentiostatische Elektrolyse an einer vollständigen P-GDE.

Während des Versuches wird Ethen mit einer hohen Faraday-Effizienz von durchschnittlich 43 % produziert. Das Maximum der Faraday-Effizienz für Ethen von 52 % wird nach 12 h erreicht, anschließend ist eine leichte und konstante Abnahme zu beobachten. Die Wasserstoffevolution ist mit einer durchschnittlichen Faraday-Effizienz von 24 % deutlich geringer. Sie nimmt aber entgegengesetzt zur Ethen-Bildung mit der Zeit konstant zu, sodass Wasserstoff nach 50 h das Hauptprodukt darstellt. Der CO-Verlauf entspricht den bisherigen Ergebnissen, mit einem Maximum von 35 % zu Beginn des Versuches, gefolgt von konstanter Abnahme. Im Durchschnitt über die Versuchsdauer beträgt die Faraday-Effizienz für CO 11 %. Methan und Ethen werden nur in vernachlässigbaren Mengen produziert.

Die Teilstromdichten zeigen sehr ähnliche Verläufe wie die Faraday-Effizienzen, da die effektive Stromdichte nahezu konstant bleibt. Hervorzuheben ist, dass die Teilstromdichte für Ethen ab der vierten Stunde bis hin zur 52. Stunde über 100 mA/cm²

liegt. Es ergibt sich ein Durchschnittswert von 118 mA/cm², maximal werden 141 mA/cm² erreicht.

Der Vergleich zu der potentiostatischen Messung an einer C-GDE in Abbildung 8.12 zeigt ein ähnliches Gesamtbild in Bezug auf die Produkte und deren zeitliche Trends. Der größte Unterschied ist jedoch die Zeitspanne, über welche sich die entsprechenden Trends entwickeln. Während bei der C-GDE die Faraday-Effizienzen für Wasserstoff und Ethen bereits nach 14,5 h gleichgroß sind, dauert es unter Verwendung einer P-GDE mehr als dreimal so lang. Zudem sind sowohl die maximale als auch die mittlere Ethen-Selektivität über den Versuch höher als bei der C-GDE. Der höhere Mittelwert ist besonders bedeutsam, da er trotz der dreifachen Laufzeit höher liegt. Auch im Vergleich mit dem gepulst potentiostatischen Versuch an einer C-GDE in Abbildung 8.14 zeigt der Versuch an der P-GDE die höhere mittlere Faraday-Effizienz für Ethen.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Kombination aus der PTFE-GDL, einem aufgedampftem Ableiter aus Kupfer und einer via Dropcasting aufgetragenen Binder- und Katalysatorschicht in einer GDE mit hoher Ethen-Selektivität und Langzeitstabilität resultiert. Der Verzicht auf die kohlenstoffbasierte GDL und das damit verbundene Verhindern von Elektrolyse-Prozessen daran hat die Erwartungen erfüllt. Dennoch ist zu beobachten, dass die Ethen-Selektivität mit der Zeit sinkt. Geht man davon aus, dass die beobachteten Trends über längere Zeiträume erhalten bleiben, so wird die Ethen-Selektivität bei deutlicher Laufzeiterhöhung gegen null gehen. Um die Langzeitstabilität weiter zu erhöhen, wird im folgenden Kapitel erneut auf die Pulsmethode zurückgegriffen.

9.3 Einfluss der Pulsmethode auf die CO₂-Reduktion an PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden

Die Pulsmethode hat bereits bei den C-GDEs eine stabilitätserhöhende Wirkung gezeigt. Die Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass ein Teil dieser Wirkung auf die Unterdrückung der Flutung und der damit verbundenen Wasserstofferzeugung am Kohlenstoff der GDL zurückzuführen ist. Dieser Mechanismus kann bei P-GDEs nicht greifen. Um zu testen, ob die Pulsmethode dennoch auf P-GDEs anwendbar ist, wurde eine gepulst-potentiostatische Elektrolyse durchgeführt. Dafür wurde eine GDE auf dieselbe Weise hergestellt, wie sie auch schon für den konstant-potentiostatischen Versuch in Abbildung 9.7 zum Einsatz kam. Auch das Arbeitspotential wurde bei -1,6 V belassen. Das Regenerationspotential sowie die Impulszeit wurden aus dem gepulsten Versuch an einer C-GDE in Abbildung 8.14 übernommen. Somit betrug die Dauer des Arbeitsimpulses 2,5 s bei -1,6 V, für den Regenerationsimpuls wurde eine Spannung von -1,15 V 0,5 s lang gehalten. Mit diesem Pulsprogramm wurde eine Elektrolyse über die

Dauer von 100 h durchgeführt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 9.8 gezeigt. Trotz der langen Laufzeit zeigen die Faraday-Effizienzen eine hohe Konstanz. Für Ethen zeigt sich eine hohe Selektivität mit einer durchschnittlichen Faraday-Effizienz von 50 % und einem Maximum von 61 %. Besagtes Maximum wird nach 22 h erreicht, danach sinkt die Faraday-Effizienz leicht. Nach Ablauf der 100 h weist sie aber immer noch einen Wert von 43 % auf.

Die Faraday-Effizienz der Wasserstoffentwicklung ist im Mittel bei 17 %. Binnen der ersten 22 h kann ein konstantes Niveau von 9 % beobachtet werden, anschließend nimmt der Wert graduell zu, sodass die maximale Faraday-Effizienz für Wasserstoff von 31 % zum Ende des Experiments erreicht wird. Die Faraday-Effizienz für CO hat ihr Maximum von 32 % zu Beginn des Versuchs und fällt anschließend kontinuierlich ab, sodass im Mittel eine Faraday-Effizienz für CO von 14 % erreicht wird. Methan und Ethan werden nur in vernachlässigbaren Mengen produziert. Die Summen-Faraday-Effizienz zeigt einen sehr konstanten Verlauf und einen Mittelwert von 82 %.

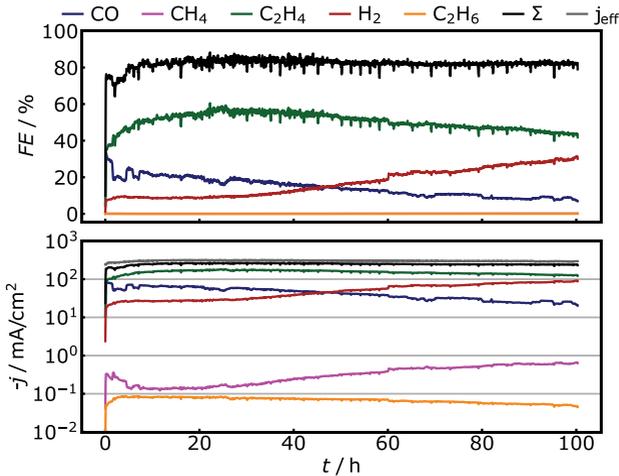


Abbildung 9.8: Ergebnisse einer gepulsten Elektrolyse an einer P-GDE über 100 h.

Die effektive Stromdichte beträgt im Mittel 302 mA/cm² und verändert sich über das gesamte Experiment hinweg nur geringfügig. Das Maximum liegt bei 318 mA/cm². Dementsprechend verhalten sich die Teilstromdichten nahezu wie die Faraday-Effizienzen. Es kann jedoch hervorgehoben werden, dass die Teilstromdichte für das Zielprodukt Ethen über den gesamten Versuch gemittelt bei 152 mA/cm² liegt. Abgesehen von einer 45-minütigen Anfangsphase ist die Teilstromdichte für Ethen zu keinem

Zeitpunkt geringer als 101 mA/cm². Das Maximum von 182 mA/cm² wird nach 25,5 h erreicht. Wasserstoff hingegen wird mit maximal 92 mA/cm² gebildet, CO mit 82 mA/cm².

Im Vergleich zu der ungepulsten Messung in Abbildung 9.7 ist eine Steigerung der Stabilität der CO₂-Reduktion deutlich zu erkennen. Obwohl die Dauer der Elektrolyse um weitere 40 h erhöht wurde, ist der Anstieg der Wasserstoff-Bildung geringer als bei der konstanten Messung. Sowohl die durchschnittliche als auch die maximale Faraday-Effizienz für Wasserstoff sind im gepulsten Fall niedriger. Gleichzeitig erhöht der Einsatz der Pulsmethode die Ethen-Selektivität und die Langzeitstabilität. Dies resultiert darin, dass zu keinem Zeitpunkt mehr Wasserstoff als Ethen gebildet wird. Somit ist im Rahmen der 100-stündigen Elektrolyse kein Schnittpunkt der Verläufe der Faraday-Effizienzen von Ethen und Wasserstoff zu erkennen.

Abbildung 9.9 zeigt einen Auszug aus den Verläufen von Spannung und Stromdichte über die Dauer von drei Pulsen. Dabei lässt sich erkennen, dass die Stromdichte während des Arbeitsimpulses bei nahezu 400 mA/cm² liegt¹⁹.

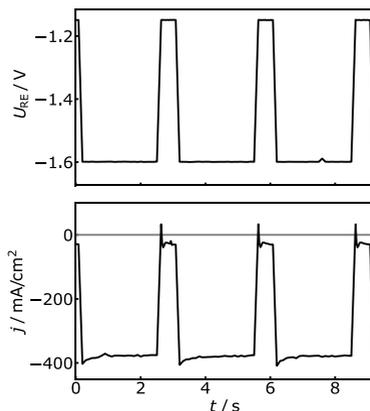


Abbildung 9.9: Verlauf der Spannung, gemessen an der Referenzelektrode, und der effektiven Stromdichte über drei Pulse bei der 100-Stündigen, gepulsten Elektrolyse (vgl. Abbildung 9.8).

Zu Beginn eines jeden Regenerationsimpulses wird kurzzeitig ein positiver Strom gemessen. Im gezeigten Bereich übersteigt dieser die 50 mA/cm² nicht. Die maximal erreichte, anodische Stromdichte im gesamten Experiment beträgt 145 mA/cm². Nach

¹⁹ Dieser Wert steht in einem scheinbaren Widerspruch zu der zuvor angegebenen maximalen effektiven Stromdichte von 318 mA/cm², letzterer Wert ist jedoch bei der Mittelung über mehrere Pulse entstanden und berücksichtigt daher auch die Regenerationsimpulse.

einer Zehntelsekunde kehrt sich die Richtung des Stromflusses wieder um, und geringe kathodische Stromdichten in der Größenordnung von 50 mA/cm² werden für den restlichen Regenerationsimpuls gemessen. Die gemessenen Werte ähneln jenen unter Verwendung einer C-GDE (Abbildung 8.15).

In Summe kann festgehalten werden, dass die Pulsmethode die Ethen-Selektivität und die Langzeitstabilität erhöht, während die Wasserstoffevolution unterdrückt wird. Es wurde somit gezeigt, dass die Pulsmethode auch unter Verwendung von GDEs in einem Flusszellen-Elektrolyseur die Wirkung zeigt, welche bisher ausschließlich in der H-Zelle beobachtet wurde. In Kapitel 8.5.3 wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Wirkungsweise der Pulsmethode an C-GDEs auf die Verringerung der Flutung und der damit verbundenen Wasserstoffbildung an der GDL zurückgeht. Da die Pulsmethode ihre Wirkung jedoch nicht nur an C-GDEs, sondern auch an P-GDEs entfaltet, liegt es nahe zu vermuten, dass es sich dabei nicht um den einzigen Wirkungsmechanismus handelt. Dafür sprechen auch die mannigfaltigen Untersuchungen der Pulsmethode in H-Zellen, denn dort ist Flutung kein relevanter Prozess, die Pulsmethode zeigt dennoch Wirkung.

Nachdem die Wirksamkeit der Pulsmethode an GDEs bestätigt ist, wurden Analysen angestellt, um die Wirkungsweise der Methode zu untersuchen. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, ist diese noch nicht vollständig verstanden. Dies ist bereits für die Anwendung der Pulsmethode an Blechelektroden in einer H-Zelle der Fall. Zum Einsatz der Methode an GDEs gibt es nahezu keine Literatur. Ein Grund für die spärliche Faktenlage ist der Umstand, dass zur systematischen Aufklärung des Mechanismus ein breites Spektrum hochspezialisierter Methoden eingesetzt werden muss, viele davon am besten *in situ*. Solch eine systematische Erarbeitung der Pulsmethode würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Dennoch sind unter Einsatz der zugänglichen Methoden der Rasterelektronenmikroskopie als auch der Röntgendiffraktion *ex situ* Hinweise bezüglich der Wirkungsweise der Pulsmethode gesammelt worden. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 9.10a zeigt zwei REM-Aufnahmen der Oberfläche einer frisch präparierten P-GDE, die noch nicht zur Elektrolyse eingesetzt wurde. In Übereinstimmung mit Abbildung 9.4d sind Kupfernanopartikel zu erkennen, welche in eine Matrix des Binders eingebettet sind. Die Partikel haben ein rundliches Erscheinungsbild und sind zu großen Teilen vom Binder bedeckt. Nach dem Einsatz zur konstant-potentiostatischen Elektrolyse ändert sich das Erscheinungsbild (Abbildung 9.10b). Zwar sind auch hier in den Binder eingebettete Kupfernanopartikel zu erkennen, aber der Binder ist weniger präsent und mehr Kupfer ist an der Oberfläche exponiert. Zudem ist die Rauheit der Schicht deutlich gestiegen. Die Kupfernanopartikel haben ein kantigeres Erscheinungsbild.

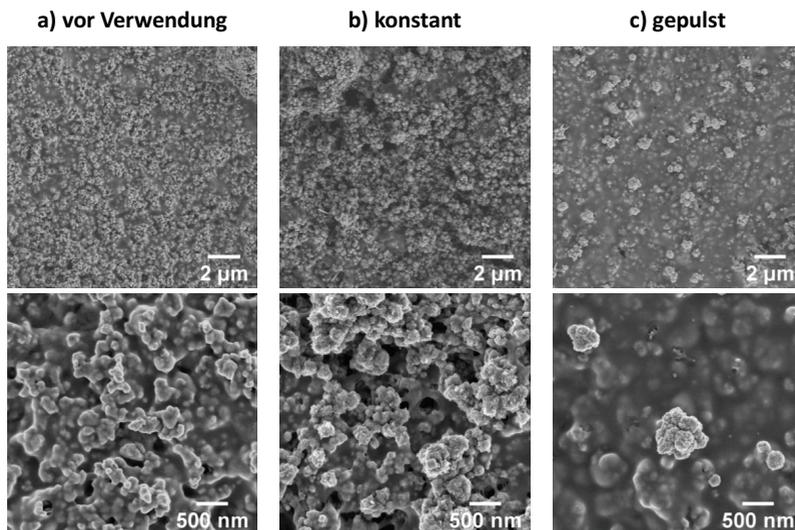


Abbildung 9.10: REM-Aufnahmen²⁰ von P-GDEs a) vor dem Einsatz zur Elektrolyse, b) nach konstant potentiostatischer Elektrolyse und c) nach gepulst potentiostatischer Elektrolyse. Es sind jeweils zwei verschiedene Vergrößerungen gezeigt.

Völlig anders sieht die GDE nach dem Einsatz zur gepulsten Elektrolyse aus (Abbildung 9.10c). In diesem Falle dominiert eine gleichmäßige, ebene Binderschicht das Bild. Vereinzelt sind Agglomerate von Kupfernanopartikeln an der Oberfläche exponiert, mehr Partikel sind unter der Binderoberfläche zu erahnen. Das Erscheinungsbild der exponierten Kupfernanopartikel ist blumenkohlartig, jedoch nicht mehr gleichmäßig rundlich, wie in Abbildung 9.10a, oder kantig wie in Abbildung 9.10b.

Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass sich die Veränderung der Oberfläche der GDE während der Elektrolyse je nach Betriebsweise signifikant unterscheidet. Der Hauptunterschied liegt im Anteil an Binder, der zu beobachten ist. Dieser scheint während der gepulsten Elektrolyse besser erhalten zu bleiben. Bereits in Kapitel 9.2 wurde die Erkenntnis gewonnen, dass der Binder maßgeblich für die Prävention der Flutung verantwortlich ist. Daher ist naheliegend, dass die Erhaltung der Binderschicht eine Wirkungsweise der Pulsmethode an GDEs ist. Verringerte Flutung wurde bereits an C-GDEs als Wirkung der Pulsmethode vermutet, da ein Zunehmen der effektiven

²⁰ Die REM-Untersuchungen von Nicole Hall im KeyLab *Electron and Optical Microscopy* der Universität Bayreuth durchgeführt, vielen Dank.

Stromdichte durch das Pulsen verhindert werden konnte (Abbildung 8.13). In Kombination geben die Daten ein stimmiges Bild ab, sodass die verringerte Flutung durch bessere Erhaltung der Binderschicht als eine Wirkungsweise der Pulsmethode angenommen werden kann.

Da die Pulsmethode auch an herkömmlichen (nicht-GDE) Elektroden die Langzeitstabilität und Ethen-Selektivität stark erhöht, ist davon auszugehen, dass dies nicht die einzige Wirkungsweise hinter der Pulsmethode ist. In Kapitel 2.2.2 wurde als eine Hypothese diesbezüglich die periodische Oxidation des Kupferkatalysators angeführt. Das unterschiedliche Erscheinungsbild der Kupferpartikel zwischen den drei dargestellten Fällen in Abbildung 9.10 könnte darauf hinweisen, dass ein solcher Prozess abläuft. Zur genaueren Untersuchung wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen, dargestellt in Abbildung 9.11. Ein Diffraktogramm wurde an einer P-GDL, welche lediglich mit einem Ableiter bestückt war, aufgenommen. Bei diesem sind kaum Reflexe sichtbar, ausgenommen die der Fixiermasse. Zwar ist Kupfer auf der GDL vorhanden, jedoch in einer Schicht von wenigen 100 nm Dicke. Da die Röntgenstrahlung des XRDs eine Eindringtiefe in der Größenordnung von 10 µm besitzt [134 (S. 111–112)], ist die Schicht zu dünn, um durch diese Methode ordentlich aufgelöst zu werden.

Im Gegensatz dazu zeigt das Diffraktogramm einer vollständigen P-GDE vor Verwendung deutliche Reflexe. Diese sind demnach der Katalysatorschicht zuzuordnen und zeigen hauptsächlich metallisches Kupfer. Ein geringer Anteil Kupfer(I)oxid kann primär durch den stark verbreiterten (111)-Reflex bei 36 ° identifiziert werden. Bei dem Katalysator handelt es sich demnach um metallisches Kupfer mit einem geringen Anteil an Kupfer(I)oxid. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der Pulvercharakterisierung in Abbildung 8.1 überein. Somit kann festgestellt werden, dass der Präparationsprozess keinen signifikanten Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Kupfernanopartikel hat.

Das Diffraktogramm der GDE, welche zur konstanten Elektrolyse verwendet wurde, zeigt ähnliche Reflexe. Es ist jedoch zu erkennen, dass der (111)-Reflex des Kupferoxids etwas deutlicher ausgeprägt ist, als bei der noch nicht verwendeten GDE. Für die gepulst betriebene GDE ist eine höhere Intensität der Kupfer-Reflexe zu erkennen, der Anteil an Kupfer(I)oxid hingegen ist mit dem der noch nicht verwendeten GDE vergleichbar.

Kupfer, vor allem in Form von Nanopartikeln, neigt zur Oxidation an Luft und Feuchtigkeit [135]. Die analysierten GDEs wurden vor und während der Aufnahme der Röntgendiffraktogramme unweigerlich Luft ausgesetzt. Die verwendeten GDEs wurden zwar nach der Elektrolyse gründlich getrocknet, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Feuchtigkeit in deren poröser Struktur oder im gequollenen Binder befunden hat. Daher ist unklar, ob der variierende Anteil Kupferoxid ein Resultat der Elektrolyse ist oder inwieweit dieses durch Oxidation an Raumluft entstanden ist. Für

letzteres spricht, dass die höchste Intensität für Kupferoxid bei der Probe gemessen wurde, bei der nach Abbildung 9.10 der größte Anteil der Kupferpartikel exponiert an der Oberfläche der Elektrode vorliegt.

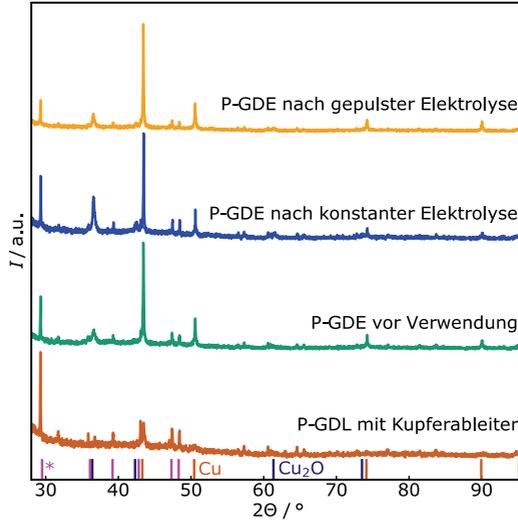


Abbildung 9.11: Röntgendiffraktogramme²¹ von einer P-GDL mit aufgedampftem Kupferableiter sowie von P-GDEs vor der Elektrolyse, nach konstanter Elektrolyse und nach gepulster Elektrolyse. Unter den Diffraktogrammen sind in Form senkrechter Linien die Referenzen für Kupfer und Kupfer(I)oxid (vgl. Abbildung 8.1) dargestellt. Zusätzlich markieren mit * gekennzeichneten Linien technisch bedingte Reflexe. Diese gehören zu einer Fixiermasse, mit welcher die jeweilige Probe am Probenhalter befestigt wurde. Alle Diffraktogramme wurden auf die Höhe des Reflexes größter Intensität normiert.

Die höhere Intensität der Kupfer-Reflexe bei der gepulst verwendeten GDE könnte auf größere Kristallite hindeuten, da die Intensität der Reflexe mit dem Kristallitvolumen skaliert²² [134 (S. 123–126),136]. Betrachtet man die REM-Aufnahmen in Abbildung 9.10 erneut, so erscheinen die sichtbaren Kupferpartikel ebenfalls größer als bei der unbenutzten oder konstant betriebenen GDE. Keine der beiden benutzten GDEs zeigt signifikant geringere Intensitäten hinsichtlich Kupfer als die unbenutzte GDE. Dadurch

²¹ Das Messgerät wurde vom Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt. Herzlichen Dank dafür.

²² Genauer ist die Halbwertsbreite bei kleineren Kristalliten höher. Infolgedessen sinkt aber auch die Reflexhöhe.

kann ausgeschlossen werden, dass während der Elektrolyse signifikante Mengen des Kupfers von der Elektrode entfernt werden.

Alles in allem lässt sich festhalten, dass der Katalysator sich unabhängig von der Betriebsweise, chemisch betrachtet nur geringfügig verändert. Oxidation findet höchstens in geringem Maße statt. Das Partikelwachstum während der gepulsten Elektrolyse könnte jedoch auf ein periodisches Oxidieren und Re-Reduzieren hinweisen. Ein Abbau der Katalysatorschicht ist nicht zu beobachten.

Die XRD-Messungen tragen somit nur sehr bedingt zur Aufklärung des Mechanismus der Pulsmethode bei. In Kombination geben die Ergebnisse von XRD und REM aber ein deutliches Bild ab. Die chemische Veränderung des Katalysators ist gering, jedoch unterscheidet sich das Erscheinungsbild der Oberfläche abhängig von der gewählten Betriebsweise deutlich. Es ist daher naheliegend, dass die Wirkungsweise der Pulsmethode weniger in einer Manipulation der chemischen Form des Katalysators, sondern viel mehr in der Oberflächenbeschaffenheit dessen begründet liegt. Um die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit während der konstanten und der gepulsten Elektrolyse tiefgreifender zu analysieren, ist der Einsatz von *In-situ*-Methoden vonnöten. Da letztere aber einen völlig anderen Messaufbau voraussetzen, als er im Zuge dieser Arbeit verwendet wurde, gehen solche Untersuchungen über den Rahmen der Arbeit hinaus. Daher wird die Untersuchung der Wirkungsweise der Pulsmethode mit den erläuterten Ergebnissen an dieser Stelle abgeschlossen.

Der Fokus dieser Arbeit lag weniger auf der mechanistischen Aufklärung, und mehr auf der Entwicklung eines Elektrolyseurs und der zugehörigen Betriebsweise, um selektiv und langzeitstabil Ethen zu erzeugen. Das folgende Kapitel fasst zusammen, was diesbezüglich erreicht wurde.

10 Technische Bewertung des Prozesses

In den vorigen Kapiteln dieser Arbeit wurden die Ergebnisse der CO₂-Elektrolyse hauptsächlich durch die Faraday-Effizienzen und die Teilstromdichten der einzelnen Produkte beschrieben. In diesem Kapitel soll der entwickelte Prozess in einen breiteren Kontext eingeordnet werden.

10.1 Kennzahlen der Ethen-Erzeugung

Die Ausgangslage für diese Arbeit war ein Elektrolyseur in Form einer H-Zelle. An Kupferblechen wurden in dieser Teilstromdichten für Ethen in der Größenordnung von 1 mA/cm² bei einer Faraday-Effizienz von 20 % erreicht. Durch die Anwendung einer gepulsten Potentialführung konnten diese Werte für 95 h aufrechterhalten werden, wie bereits durch Engelbrecht et al. gezeigt wurde [20].

Unabhängig von den Vorarbeiten am Lehrstuhl wurde in der Forschungsgemeinschaft der Einsatz von GDEs zur CO₂-Elektrolyse etabliert. Dadurch konnten um Größenordnungen höhere Stromdichten erreicht werden. Langzeitstabilität und Selektivität für Ethen blieben jedoch eine Herausforderung. Im Zuge dieser Arbeit ist sich dieser Herausforderung angenommen worden, und zwar unter der zusätzlichen Bedingung, kostengünstige Materialien zu verwenden, um die Wirtschaftlichkeit bei einer späteren, industriellen Umsetzung zu maximieren.

Die Kombination eines kommerziellen Katalysators, bestehend aus Kupfernanopartikeln, einer PTFE-basierten GDE und der Anwendung der Pulsmethode resultierten in den erfolgreichsten Messungen in Bezug auf die Ethen-Selektivität (Abbildung 9.8). Die Ethen-spezifischen Ergebnisse sind erneut zur Verdeutlichung in Abbildung 10.1 dargestellt.

Mit einem Durchschnitt von 50 % Faraday-Effizienz über 100 h wird die Hälfte der insgesamt geflossenen Ladung in Ethen umgesetzt. Dabei fließen pro Quadratzentimeter Ströme im Bereich von 100 bis 200 mA/cm² in die Bildung des Produkts. Nach Gleichung (4.2) kann von der Teilstromdichte auf das Volumen bzw. den Volumenstrom des gebildeten Ethens zurückgeschlossen werden. Während der Elektrolyse werden demnach pro cm² im Mittel 11 mL Ethen (entspricht 13 mg bzw. 0,46 mmol) pro Stunde hergestellt.

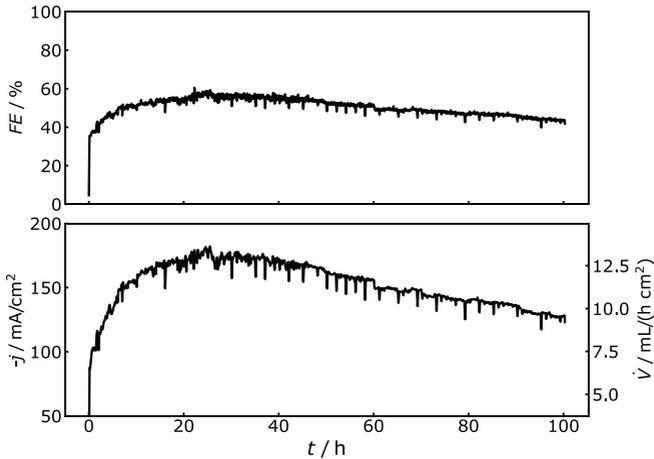


Abbildung 10.1: Darstellung von Faraday-Effizienz und Teilstromdichte für Ethen während des gepulsten Langzeitversuches aus Abbildung 9.8. Zusätzlich zur Stromdichte ist beim unteren Teilbild auf der rechten Achse der Volumenstrom \dot{V} an Ethen während der Elektrolyse angegeben. Er besitzt die Einheit $\text{mL}/(\text{h cm}^2)$, da der Volumenfluss in mL/h auf Fläche der GDE normiert wurde.

Im 100-stündigen Versuch belief sich die insgesamt erzeugte Menge Ethen auf 11,4 Liter (entspricht 13,4 g oder 0,48 mol). Diese Zahl mag im industriellen Maßstab gering erscheinen, ist jedoch beachtlich für einen klein skalierten Forschungs-Teststand. In der vielfach erwähnten Publikation von Dinh et al. [22] belief sich die Faraday-Effizienz für Ethen zwar auf 70 % und war damit höher als in dieser Arbeit erreicht, jedoch nur bei Stromdichten zwischen 100 und 75 mA/cm^2 . Verrechnet man denn Mittelwert 88 mA/cm^2 mit den 70 % Faraday-Effizienz, so ergibt sich eine Teilstromdichte für Ethen von 62 mA/cm^2 oder ein Volumenstrom von 4,6 $\text{L}/(\text{h cm}^2)$. Selbst unter Berücksichtigung der längeren Laufzeit wurde dabei demzufolge weniger Ethen pro cm^2 hergestellt, als es in dieser Arbeit der Fall war.

Zu Beginn der Arbeit wurde das Ziel formuliert, 100 h lang eine Faraday-Effizienz von 35 % sowie eine Teilstromdichte für Ethen von 100 mA/cm^2 zu erreichen. Dieses Ziel ist mit einer Faraday-Effizienz von 50 % und einer Stromdichte für Ethen von 152 mA/cm^2 übererfüllt worden.

Im jetzigen Zustand ist das System noch nicht bereit für den industriellen Einsatz. Für diesen werden Langzeitstabilitäten von minimal 2000 h benötigt [137]. Der zwar geringe, aber erkennbare Abbau der Ethen-Erzeugung über 100 h zeigt, dass in Bezug auf die Langzeitstabilität noch Verbesserungen vonnöten sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind

dennoch ein weiterer Schritt in Richtung industrieller Anwendbarkeit der CO₂-Reduktion, und weisen den Weg für die folgenden Schritte.

10.2 Techno-ökonomische Einordnung

In diesem Kapitel wird die Ethen-Erzeugung durch das vorgestellte Verfahren aus einem techno-ökonomischen Blickwinkel betrachtet. Dafür werden der Energiewirkungsgrad bestimmt, der Vergleich zu alternativen Herstellungsmethoden für Ethen gezogen und die Wirtschaftlichkeit der CO₂-Elektrolyse abgeschätzt.

Energiewirkungsgrad. Bisher wurde als Wirkungsgrad durchweg die Faraday-Effizienz angegeben. Diese besagt, welcher Anteil des aufgewendeten Stroms in die Produktbildung fließt. Für eine gesamtenergetische Betrachtung ist die Faraday-Effizienz ungeeignet, da Spannungsverluste nicht berücksichtigt werden. Daher wird im Folgenden der Energiewirkungsgrad η aufgestellt, welcher die chemisch im Ethen gespeicherte Energie ins Verhältnis zur insgesamt aufgewendeten Energie setzt.

Die insgesamt aufgewendete Energie \check{E}_{eff} kann über die elektrische Leistung berechnet werden²³. Letztere ergibt sich als Produkt aus dem effektiven Strom I_{eff} und der Zellspannung U_Z . Integriert man dieses Produkt über die Zeit, erhält man die entsprechende Energie. Unter der Annahme, dass Strom und Spannung konstant sind, kann das Integral zu einem Produkt vereinfacht werden:

$$\check{E}_{\text{eff}} = U_Z I_{\text{eff}} t \quad (10.1)$$

Bei der gepulsten Elektrolyse treten aufgrund der Umpolung zusätzliche Verluste auf. Wie in Kapitel 9.3 bereits dargelegt wurde, sind diese Verluste vernachlässigbar gering und werden hier nicht weiter berücksichtigt.

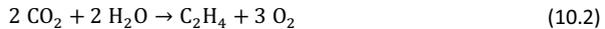
Die chemisch gespeicherte Energie im Ethen \check{E}_{Ethen} kann aus der Reaktionsenthalpie abgeleitet werden. Dafür werden die Bildungsenthalpien der ablaufenden Reaktion unter Berücksichtigung der Stöchiometrie bilanziert [84 (S. 138–140)]. Die relevanten Bildungsenthalpien können Tabelle 10.1 entnommen werden.

²³ Das Formelzeichen E wird in dieser Arbeit bereits für das Potential verwendet, ist aber auch das korrekte Formelzeichen für Energie. Um die beiden Größen klar zu trennen, wird das Zeichen für die Bezeichnung von Energien mit einem Breve versehen (\check{E}).

Tabelle 10.1: Liste einiger, relevanter Bildungsenthalpien $\Delta_B H$ [23 (S. 1079–1190)].

Spezies	$\Delta_B H / \text{kJ/mol}$
C ₂ H ₄	52,3
CO	-110,5
CO ₂	-393,5
H ₂ O	-285,8
O ₂	0
H ₂	0

Bei der CO₂-Elektrolyse, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, wird an der Anode Sauerstoff produziert, sodass die vollständige Reaktionsgleichung zur Ethen-Herstellung wie folgt lautet:



Die Reaktionsenthalpie ΔH dieser Reaktion beträgt 1411,0 kJ/mol. Multipliziert mit der Stoffmenge des produzierten Ethens ergibt sich die im Ethen gespeicherte Energie. Besagte Stoffmenge lässt sich mithilfe der Faraday'schen Gesetze aus dem in die Ethen-Bildung fließenden Teilstrom I_{Ethen} berechnen. Für die Energie ergibt sich der Ausdruck:

$$\dot{E}_{\text{Ethen}} = \Delta H \cdot \frac{I_{\text{Ethen}} t}{zF} \quad (10.3)$$

Dabei entspricht F der Faraday-Konstante, z der Äquivalentzahl und t der Zeit. Bildet man nun den Quotienten der beiden berechneten Energien, so ergibt sich der Energiewirkungsgrad η :

$$\eta = \frac{\dot{E}_{\text{Ethen}}}{\dot{E}_{\text{eff}}} = \frac{\Delta H}{U_z z F} \cdot \frac{I_{\text{Ethen}}}{I_{\text{eff}}} = F E_{\text{Ethen}} \cdot \frac{\Delta H}{U_z z F} \quad (10.4)$$

Wie in Gleichung (10.4) ausformuliert, kann der Quotient des Teilstroms für Ethen und des Gesamtstroms durch die Faraday-Effizienz für Ethen ersetzt werden. In Kapitel 9.3 wurde eine Faraday-Effizienz von 50 % erreicht. Die benötigte Zellspannung betrug dabei -12,1 V. Die Äquivalentzahl liegt bei 12, da bei der Reaktion in Gleichung (10.3) 12 Elektronen transferiert werden. Setzt man diese Werte in Gleichung (10.4) ein, so ergibt sich ein Energiewirkungsgrad von 5,0 % für die Erzeugung von Ethen. Zum Vergleich beträgt der Wirkungsgrad von Polymerelektrolytmembran-Elektrolyseuren für die Wasserspaltung über 50 % [138 (S. 78–79)]. Die Technologie befindet sich jedoch bereits in Serienreife, weshalb die Zahlen nur unter Vorbehalt verglichen werden können. Die in

dieser Arbeit verwendete Elektrolyse-Zelle ist für Forschungsarbeiten optimiert und ermöglicht einen einfachen Auf- und Abbau von Experimenten. Dafür wird unter anderem ein im Verhältnis zur Elektrodenfläche großer Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Kauf genommen, wodurch der Zellwiderstand und der Wärmeverlust steigen. Das eingestellte Potential zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode beträgt -1,6 V. Dafür wird jedoch eine Zellspannung von 12,1 V benötigt. Demnach können maximal 13,2 % der aufgewendeten Energie überhaupt zur Reduktion genutzt werden, der Rest geht in Wärme. Der Wirkungsgrad könnte demnach durch einfache Optimierungen der Zelle vervielfacht werden. Ein weiterer, grundsätzlicher Unterschied zwischen der Wasserspaltung und der CO₂-Elektrolyse ist die Tatsache, dass bei der Wasserspaltung keine Nebenprodukte entstehen können, sodass die Faraday-Effizienz immer bei 100 % liegt. Geht man bei der CO₂-Elektrolyse davon aus, dass CO und Wasserstoff ebenfalls nutzbare Produkte sind, dann kann deren Bildung in die Bilanz mit aufgenommen werden, sodass der Energiewirkungsgrad auf 9,2 % steigt²⁴. Unter Berücksichtigung dieser Umstände kann der Energiewirkungsgrad als dem Stand der Technik entsprechend hoch gewertet werden.

Wirtschaftlichkeit der Ethen-Produktion. Für den Marktpreis für Ethen sind in jüngster Literatur verschiedene Zahlen zu finden. Die Angaben reichen von 0,53 €/kg bis 1,1 €/kg [12,29,139]²⁵. Auf das Mol bezogen entspricht das 0,015 €/mol bis 0,031 €/mol. Diese Werte können nun mit den Kosten der CO₂-Reduktion bilanziert werden. Die anfallenden Stromkosten können ausgehend von Gleichung (10.1) berechnet werden. Die Zeit t kann dabei durch folgenden Ausdruck ersetzt werden:

$$t = \frac{zF}{I_{\text{Ethen}}} \quad (10.5)$$

Dabei wird die Zeit berechnet, welche benötigt wird, um 1 mol Ethen herzustellen. Die benötigte Energie pro Mol Ethen $\dot{E}_{\text{Ethen}}^{\text{mol}}$ beträgt demnach:

$$\dot{E}_{\text{Ethen}}^{\text{mol}} = U_z z F \frac{I}{I_{\text{Ethen}}} = \frac{U_z z F}{F E_{\text{Ethen}}} \quad (10.6)$$

²⁴ Die Berechnungen für die Energiewirkungsgrade der CO- und Wasserstoff-Produktion wurden analog zur Berechnung für Ethen durchgeführt, sind aber nicht extra aufgeführt. Die entsprechenden Faraday-Effizienzen sind Kapitel 8.5.3 zu entnehmen, die relevanten Bildungsenthalpien sind in Tabelle 10.1 gelistet.

²⁵ In der Literatur in Dollar angegebene Preise wurden mit einem Wechselkurs von 0,92 €/€ umgerechnet.

Setzt man die oben bereits genannten Werte für U_z und FE_{Ethen} ein, so ergibt sich ein Wert von $\dot{E}_{\text{Ethen}}^{\text{mol}} = 7,78 \text{ kWh}$. Laut dem Statistischen Bundesamt lag der Strompreis für Nicht-Haushalte im 1. Halbjahr 2021 bei durchschnittlich $0,189 \text{ €/kWh}$ [140]. Für Abnehmer mit einem Verbrauch von mehr als 150 GWh im Halbjahr lag der Preis bei $0,125 \text{ €/kWh}$. Für einen Strompreis von $0,189 \text{ €/kWh}$ ergeben sich so Stromkosten von $1,47 \text{ €/mol}$, bei Annahme des günstigeren Strompreises von $0,125 \text{ €/kWh}$ entsprechend $0,97 \text{ €/mol}$.

Die Stromkosten sind demnach etwas höher als der Verkaufswert des Ethens. Aus Gleichung (10.6) geht hervor, dass die Energiekosten des Prozesses linear von der Zellspannung abhängen. Wie bereits in diesem Kapitel erläutert, ist der verwendete Aufbau nicht hinsichtlich der Zellspannung optimiert, da es sich um einen Forschungsaufbau handelt. Eine solche Optimierung könnte den Energiebedarf signifikant senken.

Um zu beurteilen, ob das System tatsächlich wirtschaftlich ist, müssen weitere Faktoren betrachtet werden. Im vorigen Absatz wurde lediglich der Strombedarf der Elektrolyse berechnet, jedoch fallen weitere Stromkosten, beispielsweise für die Kühlung und den Betrieb von Pumpen, an. Über den Strombedarf hinaus müssen Anschaffungs-, Material-, Logistik- sowie Personalkosten berücksichtigt werden. Außerdem entstehen Kosten bei der Produkt-Aufreinigung. Die tatsächlichen Kosten fallen demnach deutlich höher aus, als die oben berechneten $1,47 \text{ €/mol}$.

Andererseits gibt es Faktoren, welche die Wirtschaftlichkeit positiv beeinflussen. Durch gezieltes Abgreifen von Strom aus Überproduktion kann der Strompreis deutlich gesenkt werden. Eine phasenweise Überproduktion von Strom ist durch den Ausbau der saisonal und tageszeitabhängig schwankenden erneuerbaren Energien bedingt, wie bereits in Kapitel 1 erläutert wurde. Aktuell wird Ethen maßgeblich aus fossilen Rohstoffen hergestellt. Diese sind endlich, zudem muss deren Nutzung im Zuge der Klimawende stark zurückgefahren werden. Gleichzeitig gibt es keinen Grund, von einer Verringerung der Nachfrage nach Ethen auszugehen. Es ist demnach davon auszugehen, dass der Marktpreis für Ethen in den kommenden Jahren steigt. Des Weiteren besitzt der Prozess der CO_2 -Elektrolyse, wenn erneuerbar betrieben, eine negative CO_2 -Bilanz. Der CO_2 -Ausstoß wird zunehmend durch Steuern sanktioniert oder über eine Zertifizierung und damit verbundenen Zertifikathandel reguliert. Durch eine negative CO_2 -Bilanz können daher zusätzliche Steuereinsparungen oder Gewinne durch Zertifikathandel die Wirtschaftlichkeit positiv beeinflussen. Zuletzt wurde bisher davon ausgegangen, dass nur Ethen als Produkt genutzt wird. Bei vielen der Nebenprodukte wie Wasserstoff, Methan, Format oder auch Alkoholen handelt es sich ebenfalls um Wertstoffe. Würden diese ebenfalls verwertet, würde der Erlös steigen.

Die diversen Einflussfaktoren auf die Kosten-Ertrags-Bilanz zu prognostizieren und somit eine umfassende Einschätzung der Wirtschaftlichkeit zu erhalten, bedarf einer tiefgreifenden Marktanalyse sowie konkreten Vorgaben für die Auslegung einer Anlage. Dies geht deutlich über den Umfang dieser Arbeit hinaus.

Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden. Industriell wird Ethen hauptsächlich durch Cracken fossiler Rohstoffe hergestellt [141]. Dabei werden kurzkettige Alkane oder Naphta-Fractionen unter Temperatur- und Druckeinfluss zu Ethen umgesetzt. Analog zur CO₂-Elektrolyse entstehen neben Ethen weitere Produkte.

Vom Konzept her unterscheidet sich das Cracken grundsätzlich von der CO₂-Elektrolyse. Erstens ist Cracken kein Verfahren zur Energiespeicherung oder -nutzung, wie es bei der CO₂-Elektrolyse der Fall ist. Cracken ist ein Produktionsverfahren, dessen fossile Ausgangsstoffe bereits einen hohen Brennwert mitbringen. Teilweise laufen Reaktionen sogar exotherm ab, wie zum Beispiel die Umsetzung von Ethan zu Ethen²⁶. In diesem Fall wird während der Reaktion thermodynamisch betrachtet Energie frei. Dennoch muss während des Prozesses zusätzliche Energie aufgewendet werden. Zweitens bedient sich der Crack-Prozess mehrerer Energiequellen. Ein Großteil der benötigten Energie wird aus direkter Verbrennung von fossilen Rohstoffen gewonnen, elektrische Energie spielt eine untergeordnete Rolle. Drittens werden beim Cracken große Mengen CO₂ freigesetzt, während bei der CO₂-Elektrolyse welches verbraucht wird.

Ein Vergleich der Energiebilanzen ist daher nur sehr bedingt sinnvoll. Der Energieverbrauch für die Herstellung von Ethen durch Cracken wird mit 17 – 31 GJ/t angegeben [142,143] Das entspricht 476 – 969 kJ/mol. Im Vergleich berechnet sich für einen CO₂-Elektrolyseur mit einem Energiewirkungsgrad von 5,0 % ein deutlich höherer Energieverbrauch von 28 MJ/mol (entspricht den oben berechneten 7,78 kWh/mol). Es muss jedoch bedacht werden, dass der Crack-Prozess auf bereits energiereiche, fossile Rohstoffe angewiesen ist, einen hohen CO₂-Ausstoß aufweist und kaum Energie in chemischen Bindungen speichert. Demnach liegen die Vorteile der CO₂-Reduktion gegenüber dem Cracken nicht im Energieverbrauch. Die fossilen Ressourcen der Erde sind begrenzt, und CO₂-intensive Prozesse werden im Zuge der Klimakrise immer unattraktiver. Aus politischer, umwelttechnischer und langfristig höchstwahrscheinlich auch aus wirtschaftlicher Sicht ist die nachhaltige Ethen-Produktion aus erneuerbaren Energien mittels CO₂-Reduktion dem Cracken vorzuziehen.

²⁶ Die Dehydrierung des Ethans zu Ethen ist exotherm, wenn Wasser als Nebenprodukt entsteht, also in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. In sauerstofffreier Atmosphäre entstehen Ethen und Wasserstoff in einem endothermen Prozess [141].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Prozess eine vielversprechende Option für eine erneuerbare und zukünftig wirtschaftlich tragbare Technologie zur Ethen-Erzeugung und Nutzung von Überschussenergien ist.

11 Fazit und Ausblick

Diese Arbeit hat sich mit der elektrochemischen CO₂-Reduktion an Gasdiffusionselektroden zu Ethen beschäftigt. In diesem Kontext sollte ein prinzipiell zur industriellen Umsetzung geeignetes System entwickelt werden. Daher lag der Fokus vor allem auf der potentiellen Skalierbarkeit des Systems, der Verfügbarkeit und Kosteneffizienz der verwendeten Materialien sowie einer ausreichend hohen Stromdichte, Produkselektivität und Langzeitstabilität.

Ausgangspunkt war ein bereits etabliertes System, in welchem CO₂ an Kupferblechelektroden in einer laborüblichen H-Zelle reduziert wurde. Diese war weder für hohe Stromdichten geeignet noch hochskalierbar. Dabei kam eine Methode zum Einsatz, bei welcher ein gepulstes Potential eingesetzt wurde, um Langzeitstabilität und Selektivität der Ethen-Produktion zu erhöhen.

Der erste Schritt dieser Arbeit bestand darin, einen neuen Elektrolyseur mit einer Flusszelle als Herzstück zu entwerfen und umzusetzen. Dafür wurde auf eine kommerzielle Flusszelle zurückgegriffen und die benötigte Peripherie zusammengestellt. Beim Übergang von Blechelektroden in der H-Zelle zu Gasdiffusionselektroden (GDEs) in der Flusszelle ändern sich sowohl das Konzept des Elektrolyseurs als auch die Funktionsweise der Elektrode grundlegend. Daher wurden als Zwischenschritt Elektrolysen an Kupferblechen in der Flusszelle durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Produktverteilung und deren zeitliche Entwicklung während der Elektrolyse eine gute Übereinstimmung mit Experimenten in der H-Zelle erkennen lassen. Die eingesetzte Pulsmethode konnte auch an Kupferblechen in der Flusszelle die Langzeitstabilität der Ethen-Produktion signifikant erhöhen. Somit konnte Ethen mit einer stabilen Faraday-Effizienz von 19 % über 16 h gebildet werden. Die Funktionsweise des Flusszellenaufbaus sowie die erwartete Wirkung der Pulsmethode in selbigem konnten bestätigt werden.

Im folgenden Kapitel wurde der Teststand weiter modifiziert, um den Einsatz von Gasdiffusionselektroden zu ermöglichen. Dafür wurden die direkte CO₂-Versorgung der Elektrode sowie ein neues Reservoir für die Elektrolyten eingeführt. Da der Betrieb von Gasdiffusionselektroden mit um Größenordnungen höheren Stromflüssen einhergeht, wurden an dieser Stelle außerdem Betrachtungen angestellt, um die Auswirkung der

hohen Ströme auf diverse Parameter des Systems abzuschätzen. Es zeigte sich dabei, dass erhöhte Wärmeentwicklung, pH- und Volumenänderungen sowie größere Mengen an Gasblasen im Elektrolyten auftreten können und gegebenenfalls berücksichtigt werden müssen.

Anschließend wurden erste Versuche an Gasdiffusionselektroden durchgeführt. Dafür kamen kommerziell erhältliche, kohlenstoffbasierte Gasdiffusionslagen (GDLs) zum Einsatz, welche via Dropcasting mit einer Tinte aus Kupfernanopartikeln als Katalysator und Nafion als Binder beschichtet wurden. Gemessen wurde zu Anfang wieder die Potentialabhängigkeit der Produktverteilung, welche erneut den Erwartungen entsprach. Im Anschluss wurden galvanostatische Elektrolysen durchgeführt. Diese zeigten kurzzeitig hohe Selektivitäten mit bis zu 44 % Faraday-Effizienz für Ethen, diese sank jedoch, wie bereits an den Kupferblechen beobachtet, mit der Zeit stark zugunsten der Wasserstoffevolution ab. Auch die Anwendung einer galvanostatischen Abwandlung der Pulsmethode konnte die Langzeitstabilität nicht verbessern. Die detaillierte Analyse der Messergebnisse deutet daraufhin, dass sich während der galvanostatischen Elektrolyse das angelegte Potential ändert. Da dies die Produktverteilung direkt beeinflusst, ist geschlossen worden, dass der galvanostatische Betrieb für die elektrochemische CO₂-Reduktion in diesem Kontext ungeeignet ist.

Es folgten potentiostatische Versuche an besagten GDEs. Zu Beginn wurde festgestellt, dass kontinuierlich steigende Temperaturen während der Elektrolyse die potentiostatischen Versuche unkontrollierbar machen. Grund dafür ist eine Rückkopplungsschleife aus steigenden Temperaturen, sinkenden Widerständen und steigender Stromdichte. Daher wurde der Aufbau um einen aktiven Kühlkreislauf erweitert, wodurch Kontrollierbarkeit der potentiostatischen Versuche erreicht wurde. Im Vergleich zu den galvanostatischen Versuchen zeigten die potentiostatischen Elektrolysen eine höhere Ethen-Selektivität, über längere Zeiträume war aber dennoch eine Abnahme der Ethen-Effizienz bei zeitgleicher Zunahme der Wasserstoffproduktion zu beobachten. Durch die Anwendung der Pulsmethode konnte dies jedoch größtenteils unterbunden werden, sodass Ethen weitestgehend konstant mit einer Faraday-Effizienz von 42 % über 16 h gebildet wurde. Des Weiteren ergab sich, dass die Anwendung der Pulsmethode die sonst aufgrund der Wasserstoffbildung tendenziell zunehmenden Stromdichten stabilisieren konnte.

Die Zunahme der Stromdichten über die Zeit bei zeitgleicher Erhöhung der Wasserstoffproduktion wurde untersucht und daraufhin die Hypothese aufgestellt, dass die kohlenstoffbasierte GDE für dieses Verhalten verantwortlich ist. Wenn die GDE im Laufe des Experiments zunehmend benetzt wird, können am Kohlenstoff ebenfalls Elektrolyseprozesse ablaufen. An diesem findet jedoch keine CO₂-Reduktion, sondern

ausschließlich Wasserstoffentwicklung statt. Daher wurde ein neues GDL-Material eingeführt. Dieses bestand aus nicht-leitfähigen Polymeren und besaß eine Oberfläche aus Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Anwendung dieser GDLs bedingte das Aufbringen einer zusätzlichen leitfähigen Ableiterschicht, da die Katalysatorschicht nicht hinreichend elektrisch leitet. Dies wurde durch Aufdampfen einer dünnen Kupferschicht realisiert. Zudem war es nötig, ein weiteres Bauteil zur vorderseitigen Kontaktierung der Elektrode in die Flusszelle einzubringen.

Nachdem die technischen Voraussetzungen für Elektrolysen an den PTFE-basierten GDEs gegeben waren, wurden Versuche angestellt um den Einfluss der einzelnen Schichten und Schicht-Komponenten der GDE zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass die GDL zwar hydrophob ist, diese Eigenschaft jedoch durch das Aufdampfen des Kupferableiters zunichtegemacht wird, was in einer spontanen Flutung der GDL unter Elektrolysebedingungen resultierte. Jedoch konnte auch gezeigt werden, dass der Binder der Katalysatorschicht ausreichend hydrophob ist, um das Eindringen des Elektrolyten dennoch zu verhindern. Damit ist eine neue, über die Fixation des Katalysators hinausgehende Aufgabe des Binders identifiziert worden.

Unter Anwendung der PTFE basierten GDEs konnten Elektrolysen mit einer Laufzeit von 60 h durchgeführt werden. Die durchschnittliche Faraday-Effizienz für Ethen betrug 43 %, während die Wasserstoffbildung zu Beginn stark unterdrückt war. Durch Anwendung der Pulsmethode konnte die Elektrolysezeit auf 100 h erhöht werden, während die mittlere Faraday-Effizienz für Ethen mit 50 % weiter zunahm. Die Wasserstoffbildung blieb über den gesamten Versuch hinweg auf einem niedrigen Niveau. Die höhere Selektivität und Stabilität für Ethen unter Verwendung von PTFE-GDLs zeigt, dass die vorher aufgestellte Hypothese bezüglich der schlechten Eignung von kohlenstoffbasierten GDLs korrekt war.

Final wurden Analysen durchgeführt, um die Wirkungsweise der Pulsmethode zu beleuchten. Dabei hat sich herausgestellt, dass sich die Oberfläche der Katalysatorschicht während des konstanten und gepulsten Betriebs völlig anders entwickelt. Während der konstanten Elektrolyse verringert sich der an der Oberfläche ersichtliche Binderanteil, im gepulsten Falle geschieht das Gegenteil. Diese Beobachtungen stützen die Hypothese, dass die Pulsmethode dem Eindringen des Elektrolyten in die Elektrode entgegenwirkt.

Zusammenfassend konnte die CO₂-Elektrolyse erfolgreich auf ein System übertragen werden, welches GDEs in einer Flusszelle einsetzt. Die eingangs des Kapitels erwähnten Bedingungen, um ein potentiell industriell anwendbares System zu schaffen, wurden alles in allem erfüllt. Im Vergleich zur einschlägigen Literatur sind die Ethen-Selektivität und die Langzeitstabilität auf allerhöchstem Niveau anzuesiedeln, insbesondere da sich bei den Versuchen Stromdichten von industrieller Relevanz einstellen. Zwar ist das System noch

nicht bereit für den technischen Einsatz, jedoch konnte ein großer Schritt in diese Richtung absolviert und der Weg für Folgearbeiten geebnet werden.

In dieser Arbeit ist ein sehr zielstrebigem Ansatz verfolgt worden, um ein funktionsfähiges System zu etablieren. Jetzt, da dies erreicht wurde, könnte es sinnvoll sein, sich mit der Optimierung des bestehenden Systems sowie der Aufklärung der ablaufenden Prozesse zu beschäftigen. In Kapitel 9 wurde zwar die Pulsmethode eingesetzt, jedoch wurden die entsprechenden Parameter weitestgehend aus den vorigen Kapiteln übernommen. Dasselbe gilt für die Herstellung der Katalysatorschicht der Gasdiffusionselektrode. Auch darüber hinaus bietet ein gepulst betriebener Elektrolyseur eine große Anzahl an Stellschrauben, welche optimiert werden können. Sich ausgiebig mit dieser Optimierung zu beschäftigen, ist ein vielversprechender Weg, um ein besseres Verständnis für das System zu entwickeln und somit die Selektivität und die Stabilität der Ethen-Erzeugung weiter zu erhöhen.

Immer noch unklar ist die Wirkungsweise der Pulsmethode in ihrer Gesamtheit. Vieles deutet darauf hin, dass es sich bei der Pulsmethode um ein komplexes Zusammenspiel diverser Teilmechanismen handelt. Die Pulsmethode in ihrer Wirkungsweise aufzuklären ist kein einfaches Unterfangen, da fortgeschrittene Analysetechniken, häufig *in situ* eingesetzt werden müssen. Neben der Etablierung dieser Methoden müsste für *In-situ*-Messungen eine völlig neue Zelle entwickelt werden. Gelänge die Aufklärung der Pulsmethode jedoch, wäre dies von unschätzbarem Wert für das Verständnis und der Weiterentwicklung der elektrochemischen CO₂-Reduktion.

Final sollte das System zur CO₂-Elektrolyse in Zukunft skaliert werden. Zwar ist diese Arbeit so angelegt, dass die Grundvoraussetzungen für die Skalierung hin zu größeren Anlagen erfüllt sind, jedoch ist eine solche Skalierung immer eine große Herausforderung. Im Laufe dieser Arbeit hat sich dies bereits gezeigt, da die Erhöhung der Stromdichten teils ungeahnte, neue Problemstellungen mit sich brachte. Für die Skalierung des Systems muss in völlig neuen Maßstäben gedacht werden, GDE-basierte Reaktoren werden in anderem Kontext jedoch schon großtechnisch eingesetzt [144]. Es ist somit anzunehmen, dass die Umsetzung zwar herausfordernd sein wird, aber möglich ist.

Die elektrochemische CO₂-Reduktion ist eine faszinierende Methode, um aus CO₂ Wertstoffe zu erzeugen und dabei überschüssigen, erneuerbaren Strom sinnvoll einzusetzen. Im bedrohlichen Kontext des Klimawandels ist die Menschheit darauf angewiesen, derartige Technologien zu entwickeln und zu nutzen. Die elektrochemische CO₂-Reduktion allein wird die Klimakrise nicht lösen, aber als ein Beitrag unter vielen stellt sie eine Chance dar. Es handelt sich daher um eine Technologie, die es sich weiter zu entwickeln lohnt.

Anhang

A Zusätzliche Abbildungen

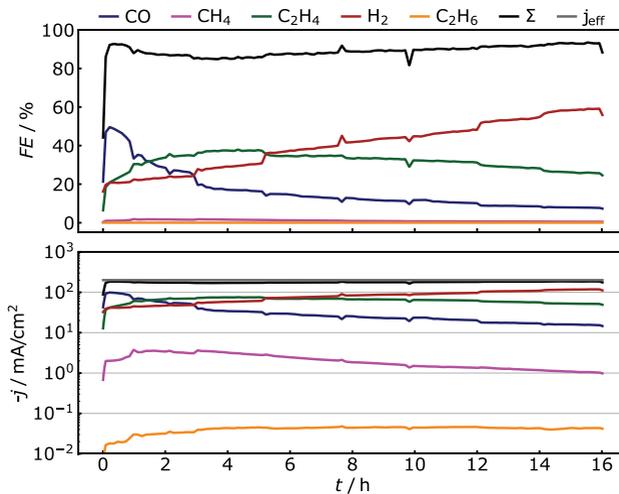


Abbildung A 1: Faraday-Effizienzen (FE) und Teilstromdichten (j) während einer gekühlten galvanostatischen Elektrolyse bei 200 mA/cm^2 .

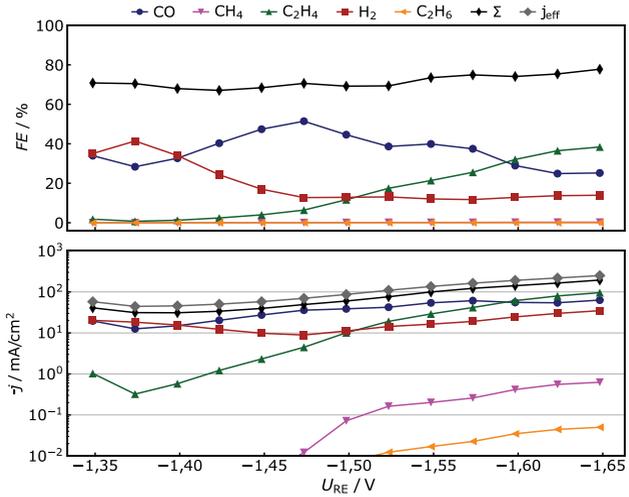


Abbildung A 2: Potential-Screening an einer P-GDE, mit einer Scanrichtung von positiv nach negativ auf der Potentialskala

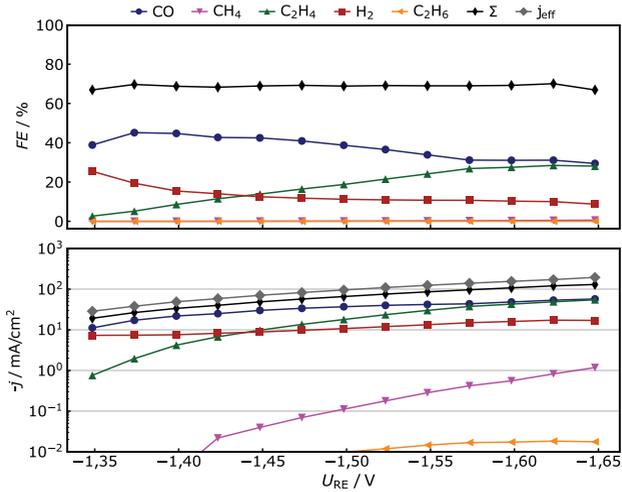


Abbildung A 3: Potential-Screening an einer P-GDE, mit einer Scanrichtung von negativ nach positiv auf der Potentialskala



Abbildung A 4: Fotografie der Anlage zur CO₂-Reduktion an GDEs.

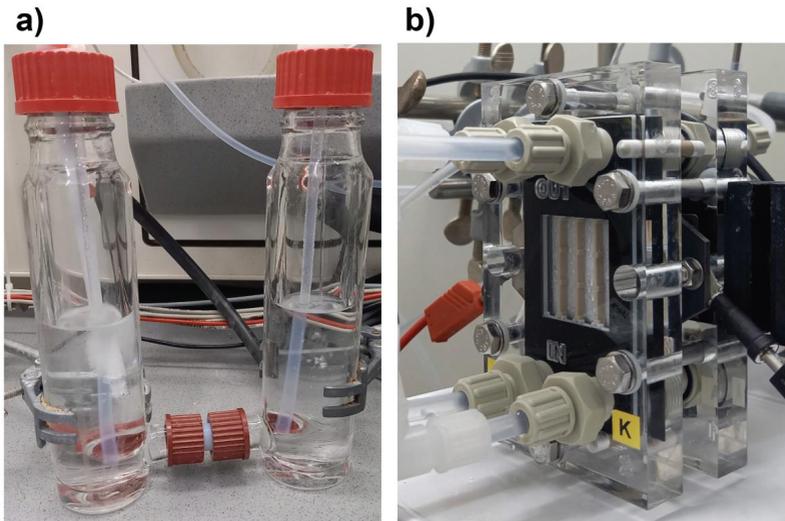


Abbildung A 5: Fotografien des Elektrolyt-Reservoirs (a) und der Flusszelle (b) im Betrieb mit einer installierten P-GDE.

B Verwendete Materialien und Chemikalien

Tabelle B 1: Verwendete Chemikalien und Materialien

Substanz	Reinheit / Spezifikation	Hersteller
Ammoniumperoxodisulfat	>98 %	Honeywell/Fluka
CO ₂	5.5 UltraPure	Rießner
Ethanol	absolut, p. A.	diverse
Isopropanol	>99,7%, p.A.	diverse
Ir-MMO Gegenelektrode	Sparepart for MicroFlowCell - MFC30009V3: Ir-MMO anode	Electrocell
Kaliumchlorid	>99,7 %	Kraft
Kaliumhydrogencarbonat	>99,95 %	Roth
Kaliumhydrogencarbonat	>99,7 %	diverse
Kohlenstoffbasierte GDL	H32C2	Freudenberg
Kupferbleche	EN1172 halbhart R240 Cu-DHP CW024A 0,5 mm	Thyssenkrupp Eisenmetall
Kupferfolie	Cu OFHC 99,95% Dicke 0,025 mm	Goodfellow
Kupfergranulat	99,9 %, 10 – 40 mesh	Sigma Aldrich
Kupfernanopartikel	99,5%, 40 – 60 nm	Sigma Aldrich
Nafion-Membran	N117	Ion Power
Nafion-Dispersion	Nafion perfluorinated resin solution; 20 wt. %	Sigma Aldrich
P-GDL	QP952	Sterlitech
Schwefelsäure	95 % - 97 %, p.A.	Merck
SiC-Nassschleifpapier	Körnungen 2400 und 4000	Strues
Wasserstoffperoxid	30 %	VWR

Tabelle B 2: Verwendete Geräte

Funktion	Gerätetyp	Hersteller
Aufdampfanlage	Univex 450	Leybold
Digitalmultimeter	2701 / E	Keithley
Durchflussregler	4L; G1/4"; 10-100l/h; H2O; PVDF/FKM	EM-Technik
Flusszelle	Micro Flow Cell, Siemens Modification	Electrocell
Gaschromatograph	Trace 1310 mit Vorofen von S+H Analytik	Thermo Fisher / S+H Analytik
ICP-Messgerät	ICP-OES Optima 7300	PerkinElmer
Kryostat	CF41	Julabo
Magnetkreispumpen	M1 PPH 24V 1/2" / PEKPRP	March
Masseflussmessgerät	F-101D-RGD-11-V	Bronkhorst
Masseflussregler	5850S	Brooks
Netzteil für Pumpen	320-KD3005P	RND Lab
Potentiostat	PGSTAT302N	Metrohm
Rasterelektronenmikroskop	Leo 1530	Zeiss
Referenzelektrode	6.0724.140	Metrohm
Röntgendiffraktometer	D8 Discovery; 1D Lynxeye- Detektor; Kupfer K α .	Bruker
Strom-Booster für Potentiostat	10 A Strom-Booster	Metrohm
Thermoelement	Pt100, gemäß DIN EN 6075, Teflon isoliert	Thermo Sensor
Ultraschallbad	90-H	Merck Eurolab

Tabelle B 3: Massenanteile verschiedener Elemente laut des Analysezertifikats der verwendeten Kupfernanopartikel (99,5 %, 40 - 60 nm, Sigma Aldrich).

Element	Massenanteil
Sauerstoff	2 %
Silber	9,0 ppm
Aluminium	18,6 ppm
Calcium	3,5 ppm
Cadmium	2,1 ppm
Chrom	2,7 ppm
Eisen	36,0 ppm
Magnesium	1,2 ppm
Nickel	111,0 ppm
Palladium	114,1 ppm
Zinn	42,3 ppm
Strontium	< 0,1 ppm
Titan	2,9 ppm
Wolfram	375,3 ppm

Abkürzungen, Symbole und chemische Formeln

Abkürzung	Bedeutung
CE	<i>Counter Electrode</i> ; dt. Gegenelektrode
C-GDE	Kohlenstoffbasierte GDE
C-GDL	Kohlenstoffbasierte GDL
DHP	<i>Deoxygenized high phosphorous</i> ; dt. deoxygeniert mit hohem Phosphoranteil
DMM	Digitalmultimeter
ECO ₂ R	Elektrochemische CO ₂ -Reduktion
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionslage
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> ; dt. Wasserstoff Entwicklungsreaktion
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> ; dt. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KR1	Erster Kontaktrahmen
KR2	Zweiter Kontaktrahmen
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> ; dt. Membran-Elektroden-Einheit
MFC	<i>Mass flow controller</i> ; dt. Masseflussregler
MMO	Metall-Mischoxid
MPL	<i>Microporous Layer</i> ; dt. Mikroporöse Schicht
OD-Cu	<i>Oxide derived copper</i> ; dt. aus dem Oxid entstandenes Kupfer
OCP	<i>Open circuit potential</i> ; dt. Leerlaufspannung
PET	Polyethylenterephthalat
P-GDE	PTFE-basierte GDE

Abkürzung	Bedeutung
P-GDL	PTFE-basierte GDL
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
RDE	<i>Rotating disc electrode</i> ; dt. Rotierende Scheibenelektrode
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
SHE	<i>Standard hydrogen electrode</i> ; Standardwasserstoffelektrode
VE-Wasser	Völlig entsalztes Wasser
WE	<i>Working Electrode</i> ; dt. Arbeitselektrode
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometer

Symbol	Bedeutung	(Wert) Einheit
A	Elektrodenfläche	cm ²
c	Konzentration	mol/L
c_w	Wärmekapazität von Wasser	kJ/(kg K)
E	Potential	V
E_{eq}	Gleichgewichtspotential	V
E^0	Standardpotential	V
E_{red}^0	Standardpotential der Reduktion	V
E_{ox}^0	Standardpotential der Oxidation	V
\check{E}	Energie	J; kWh
\check{E}_{eff}	Effektiv aufgewendete Energie	J; kWh
\check{E}_{Ethen}	In Ethen gespeicherte Energie	J; kWh
\check{E}_{Ethen}^{mol}	Energiebedarf für d. Erzeugung v. 1 mol Ethen	J; kWh
F	Faraday-Konstante	96485 A s/mol
FE	Faraday-Effizienz	%
FE_x	Faraday-Effizienz der Komponente x	%
FE_{Σ}	Summe der gemessenen Faraday-Effizienzen	%
I	Strom	A
I_{eff}	effektiver Strom	A

Symbol	Bedeutung	(Wert) Einheit
I_{Ethen}	In die Ethen-Bildung fließender Strom	A
j	Stromdichte	mA/cm ²
j_0	Austauschstromdichte	mA/cm ²
j_{eff}	effektive Stromdichte	mA/cm ²
j_x	Teilstromdichte der Komponente x	mA/cm ²
j_{Σ}	Summe der gemessenen Teilstromdichten	mA/cm ²
m	Masse	kg
p	Druck	Pa
P	Leistung	J
Q	Elektrizitätsmenge	C
R	Widerstand	Ω
R_G	Universelle Gaskonstante	8.31446 J/(mol K)
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
U_{eq}	Gleichgewichtspotential	V
U_{RE}	Potentialdifferenz zw. Arbeits- und Referenzelektrode	V
U_{WE}	Potentialsprung an der Arbeitselektrode	V
U_Z	Zellspannung	V
V	Volumen	L
\dot{V}	Volumenstrom	mL/min
\dot{V}_{ges}	Gesamtvolumenstrom	mL/min
z	Äquivalenzahl	
α_a	Ladungstransferkoeffizient an der Anode	
α_{ox}	Aktivität der Oxidation	
α_{red}	Aktivität der Reduktion	
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta_B H$	Bildungsenthalpie	kJ/mol
η	Energiewirkungsgrad	%
θ	Beugungswinkel	°

Chem. Formel	Name
CH_4	Methan
CH_3OH	Methanol
CH_3COO^-	Acetat
C_2H_4	Ethen
C_2H_6	Ethan
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethanol
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	n-Propanol
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CO_3^{2-}	Karbonat-Anion
Cu	Kupfer
CuO	Kupfer(II)oxid
e^-	Elektron
H^+	Proton
H_2	Wasserstoff
HCOO^-	Formiat
HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Anion
H_2O	Wasser
K^+	Kalium-Kation
KCl	Kaliumchlorid
KHCO_3	Kaliumhydrogencarbonat

Literaturverzeichnis

- [1] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis; *et al.*: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (2021)
- [2] M. Aengenheyster, Q.Y. Feng, F. van der Ploeg, H.A. Dijkstra: The point of no return for climate action: effects of climate uncertainty and risk tolerance, *Earth System Dynamics*, **9**, 1085–1095 (2018), doi: 10.5194/esd-9-1085-2018
- [3] S. Fawzy, A.I. Osman, J. Doran, D.W. Rooney: Strategies for Mitigation of Climate Change: A Review, *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 2069–2094 (2020), doi: 10.1007/s10311-020-01059-w
- [4] R.M. Elavarasan, G.M. Shafiullah, S. Padmanaban, N.M. Kumar, A. Annam, A.M. Vetrichelvan, L. Mihet-Popa, J.B. Holm-Nielsen: A Comprehensive Review on Renewable Energy Development, Challenges, and Policies of Leading Indian States With an International Perspective, *IEEE Access*, **8**, 74432–74457 (2020), doi: 10.1109/ACCESS.2020.2988011
- [5] M. Huber, D. Dimkova, T. Hamacher: Integration of Wind and Solar Power in Europe: Assessment of Flexibility Requirements, *Energy*, **69**, 236–246 (2014), doi: 10.1016/j.energy.2014.02.109
- [6] H. Zsiborács, N.H. Baranyai, A. Vincze, L. Zentkó, Z. Birkner, K. Máté, G. Pintér: Intermittent Renewable Energy Sources: The Role of Energy Storage in the European Power System of 2040, *Electronics*, **8**, 729 (2019), doi: 10.3390/electronics8070729
- [7] V. Eveloy, T. Gebreegziabher: Excess Electricity and Power-to-Gas Storage Potential in the Future Renewable-Based Power Generation sector in the United Arab Emirates, *Energy*, **166**, 426–450 (2019), doi: 10.1016/j.energy.2018.10.088
- [8] Benedikt Meyer, Mareike Wendorff, Ashkan Hashemi, Annedore Kanngiesser, Anna Greve, Christian Doetsch, Patrick Hochloff, Jan von Appen, Tobias Trost, Norman Gerhardt; *et al.*: Fraunhofer UMSICHT Metastudie "Energiespeicher" (2014), doi: 10.24406/UMSICHT-N-484739
- [9] M. Frondel, M. Kaeding, S. Sommer: Market Premia for Renewables in Germany: The Effect on Electricity Prices, *SSRN Electronic Journal* (2020), doi: 10.2139/ssrn.3643762
- [10] S. Chu, Y. Cui, N. Liu: The Path Towards Sustainable Energy, *Nature Materials*, **16**, 16–22 (2016), doi: 10.1038/nmat4834
- [11] S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, X. Liu, A.K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I.E.L. Stephens, K. Chan, C. Hahn; *et al.*: Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction

- on Copper in Aqueous Electrolyte, *Chemical Reviews*, **119**, 7610–7672 (2019), doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00705
- [12] A. Somoza-Tornos, O.J. Guerra, A.M. Crow, W.A. Smith, B.-M. Hodge: Process modeling, techno-economic assessment, and life cycle assessment of the electrochemical reduction of CO₂: a review, *iScience*, **24**, 102813 (2021), doi: 10.1016/j.isci.2021.102813
- [13] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo: New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy & Environmental Science*, **5**, 7050 (2012), doi: 10.1039/c2ee21234j
- [14] H.A. Daggash, C.F. Patzschke, C.F. Heuberger, L. Zhu, K. Hellgardt, P.S. Fennell, A.N. Bhawe, A. Bardow, N. Mac Dowell: Closing the carbon cycle to maximise climate change mitigation: power-to-methanol vs. power-to-direct air capture, *Sustainable Energy & Fuels*, **2**, 1153–1169 (2018), doi: 10.1039/C8SE00061A
- [15] W. Wu, H. Hu, D. Ding: Low-temperature ethylene production for indirect electrification in chemical production, *Cell Reports Physical Science*, **2**, 100405 (2021), doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100405
- [16] H.-R.M. Jhong, S. Ma, P.J.A. Kenis: Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2**, 191–199 (2013), doi: 10.1016/j.coche.2013.03.005
- [17] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co: A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **594**, 1–19 (2006), doi: 10.1016/j.jelechem.2006.05.013
- [18] J.H. Lee, S. Kattel, Z. Xie, B.M. Tackett, J. Wang, C.-J. Liu, J.G. Chen: Understanding the Role of Functional Groups in Polymeric Binder for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction on Gold Nanoparticles, *Advanced Functional Materials*, **28**, 1804762 (2018), doi: 10.1002/adfm.201804762
- [19] Y. Hori: Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, Published in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Hrsg.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer New York, New York, NY (2008), 89–189, doi: 10.1007/978-0-387-49489-0_3
- [20] A. Engelbrecht, C. Uhlig, O. Stark, M. Hämmerle, G. Schmid, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, M. Fleischer, R. Moos: On the Electrochemical CO₂ Reduction at Copper Sheet Electrodes with Enhanced Long-Term Stability by Pulsed Electrolysis, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, J3059-J3068 (2018), doi: 10.1149/2.0091815jes
- [21] S. Hernandez-Aldave, E. Andreoli: Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolysers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities, *Catalysts*, **10**, 713 (2020), doi: 10.3390/catal10060713
- [22] C.-T. Dinh, T. Burdyny, M.G. Kibria, A. Seifitokaldani, C.M. Gabardo, F.P. García de Arquer, A. Kiani, J.P. Edwards, P. de Luna, O.S. Bushuyev; *et al.*: CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface, *Science*, **360**, 783–787 (2018), doi: 10.1126/science.aas9100
- [23] P.W. Atkins, J. de Paula: *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2008), 4. Auflage
- [24] C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2005), 4. Auflage
- [25] T. Erdey-Grúz, M. Volmer: Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **150A**, 203–213 (1930), doi: 10.1515/zpch-1930-15020

- [26] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui: General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes under Electrochemical Reaction Control, *Journal of The Electrochemical Society*, **146**, 1847–1853 (1999), doi: 10.1149/1.1391854
- [27] G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz: Handbook of Reference Electrodes, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2013), doi: 10.1007/978-3-642-36188-3
- [28] X. Li, P. Anderson, H.-R.M. Jhong, M. Paster, J.F. Stubbins, P.J.A. Kenis: Greenhouse Gas Emissions, Energy Efficiency, and Cost of Synthetic Fuel Production Using Electrochemical CO₂ Conversion and the Fischer–Tropsch Process, *Energy & Fuels*, **30**, 5980–5989 (2016), doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00665
- [29] R.G. Grim, Z. Huang, M.T. Guarnieri, J.R. Ferrell, L. Tao, J.A. Schaidle: Transforming the carbon economy: challenges and opportunities in the convergence of low-cost electricity and reductive CO₂ utilization, *Energy & Environmental Science*, **13**, 472–494 (2020), doi: 10.1039/C9EE02410G
- [30] H. Ooka, M.C. Figueiredo, M.T.M. Koper: Competition between Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction on Copper Electrodes in Mildly Acidic Media, *Langmuir*, **33**, 9307–9313 (2017), doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00696
- [31] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga: Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochimica Acta*, **39**, 1833–1839 (1994), doi: 10.1016/0013-4686(94)85172-7
- [32] J.H. Montoya, C. Shi, K. Chan, J.K. Nørskov: Theoretical Insights into a CO Dimerization Mechanism in CO₂ Electroreduction, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 2032–2037 (2015), doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00722
- [33] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO₃ Media, *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 1772–1778 (1990), doi: 10.1149/1.2086796
- [34] A. Bagger, W. Ju, A.S. Varela, P. Strasser, J. Rossmeisl: Electrochemical CO₂ Reduction: A Classification Problem, *ChemPhysChem*, **18**, 3266–3273 (2017), doi: 10.1002/cphc.201700736
- [35] R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper: Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 4073–4082 (2015), doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01559
- [36] Y. Zheng, A. Vasileff, X. Zhou, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao: Understanding the Roadmap for Electrochemical Reduction of CO₂ to Multi-Carbon Oxygenates and Hydrocarbons on Copper-Based Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 7646–7659 (2019), doi: 10.1021/jacs.9b02124
- [37] J. Zhao, S. Xue, J. Barber, Y. Zhou, J. Meng, X. Ke: An overview of Cu-based heterogeneous electrocatalysts for CO₂ reduction, *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 4700–4734 (2020), doi: 10.1039/C9TA11778D
- [38] I. Willner, R. Maidan, D. Mandler, H. Duerr, G. Doerr, K. Zengerle: Photosensitized reduction of carbon dioxide to methane and hydrogen evolution in the presence of ruthenium and osmium colloids: strategies to design selectivity of products distribution, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 6080–6086 (1987), doi: 10.1021/ja00254a029
- [39] H.-J. Freund, M.W. Roberts: Surface chemistry of carbon dioxide, *Surface Science Reports*, **25**, 225–273 (1996), doi: 10.1016/S0167-5729(96)00007-6

- [40] K.J.P. Schouten, Z. Qin, E. Pérez Gallent, M.T.M. Koper: Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 9864–9867 (2012), doi: 10.1021/ja302668n
- [41] K.J.P. Schouten, E. Pérez Gallent, M.T. Koper: The influence of pH on the reduction of CO and CO₂ to hydrocarbons on copper electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **716**, 53–57 (2014), doi: 10.1016/j.jelechem.2013.08.033
- [42] S.-Q. Xiang, J.-L. Shi, S.-T. Gao, W. Zhang, L.-B. Zhao: Thermodynamic and Kinetic Competition between C–H and O–H Bond Formation Pathways during Electrochemical Reduction of CO on Copper Electrodes, *ACS Catalysis*, **11**, 2422–2434 (2021), doi: 10.1021/acscatal.0c05472
- [43] A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser: Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH, *Catalysis Today*, **260**, 8–13 (2016), doi: 10.1016/j.cattod.2015.06.009
- [44] S. Popović, M. Smiljanić, P. Jovanović, J. Vavra, R. Buonsanti, N. Hodnik: Stability and Degradation Mechanisms of Copper-Based Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction, *Angewandte Chemie, International Edition*, **59**, 14736–14746 (2020), doi: 10.1002/anie.202000617
- [45] B. Jermann, J. Augustynski: Long-term activation of the copper cathode in the course of CO₂ reduction, *Electrochimica Acta*, **39**, 1891–1896 (1994), doi: 10.1016/0013-4686(94)85181-6
- [46] Z. Weng, X. Zhang, Y. Wu, S. Huo, J. Jiang, W. Liu, G. He, Y. Liang, H. Wang: Self-Cleaning Catalyst Electrodes for Stabilized CO₂ Reduction to Hydrocarbons, *Angewandte Chemie*, **129**, 13315–13319 (2017), doi: 10.1002/ange.201707478
- [47] Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, A. Murata, O. Koga, H. Sakurai, K. Oguma: “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂, *Electrochimica Acta*, **50**, 5354–5369 (2005), doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.015
- [48] D.W. DeWulf, T. Jin, A.J. Bard: Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 1686–1691 (1989), doi: 10.1149/1.2096993
- [49] P. Grosse, D. Gao, F. Scholten, I. Sinev, H. Mistry, B. Roldan Cuenya: Dynamic Changes in the Structure, Chemical State and Catalytic Selectivity of Cu Nanocubes during CO₂ Electroreduction: Size and Support Effects, *Angewandte Chemie, International Edition*, **57**, 6192–6197 (2018), doi: 10.1002/anie.201802083
- [50] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi: Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **199**, 39–47 (2003), doi: 10.1016/S1381-1169(03)00016-5
- [51] T.-C. Chou, C.-C. Chang, H.-L. Yu, W.-Y. Yu, C.-L. Dong, J.-J. Velasco-Vélez, C.-H. Chuang, L.-C. Chen, J.-F. Lee, J.-M. Chen; *et al.*: Controlling the Oxidation State of the Cu Electrode and Reaction Intermediates for Electrochemical CO₂ Reduction to Ethylene, *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 2857–2867 (2020), doi: 10.1021/jacs.9b11126
- [52] A. Engelbrecht, M. Hämmerle, R. Moos, M. Fleischer, G. Schmid: Improvement of the selectivity of the electrochemical conversion of CO₂ to hydrocarbons using cupreous electrodes with in-situ oxidation by oxygen, *Electrochimica Acta*, **224**, 642–648 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.059

- [53] R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M.T.M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis: Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 12194–12201 (2014), doi: 10.1039/c4cp01520g
- [54] H. Mistry, A.S. Varela, C.S. Bonifacio, I. Zegkinoglou, I. Sinev, Y.-W. Choi, K. Kisslinger, E.A. Stach, J.C. Yang, P. Strasser; *et al.*: Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene, *Nature Communications*, **7**, 12123 (2016), doi: 10.1038/ncomms12123
- [55] A. Dutta, M. Rahaman, N.C. Luedi, M. Mohos, P. Broekmann: Morphology Matters: Tuning the Product Distribution of CO₂ Electroreduction on Oxide-Derived Cu Foam Catalysts, *ACS Catalysis*, **6**, 3804–3814 (2016), doi: 10.1021/acscatal.6b00770
- [56] G. Liu, M. Lee, S. Kwon, G. Zeng, J. Eichhorn, A.K. Buckley, F.D. Toste, W.A. Goddard, F.M. Toma: CO₂ reduction on pure Cu produces only H₂ after subsurface O is depleted: Theory and experiment, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **118** (2021), doi: 10.1073/pnas.2012649118
- [57] J. Huang, N. Hörmann, E. Oveisi, A. Louidice, G.L. de Gregorio, O. Andreussi, N. Marzari, R. Buonsanti: Potential-induced nanoclustering of metallic catalysts during electrochemical CO₂ reduction, *Nature Communications*, **9**, 3117 (2018), doi: 10.1038/s41467-018-05544-3
- [58] C. Spöri, J.T.H. Kwan, A. Bonakdarpour, D.P. Wilkinson, P. Strasser: The Stability Challenges of Oxygen Evolving Catalysts: Towards a Common Fundamental Understanding and Mitigation of Catalyst Degradation, *Angewandte Chemie, International Edition*, **56**, 5994–6021 (2017), doi: 10.1002/anie.201608601
- [59] B. Kumar, J.P. Brian, V. Atla, S. Kumari, K.A. Bertram, R.T. White, J.M. Spurgeon: Controlling the Product Syngas H₂:CO Ratio through Pulsed-Bias Electrochemical Reduction of CO₂ on Copper, *ACS Catalysis*, **6**, 4739–4745 (2016), doi: 10.1021/acscatal.6b00857
- [60] J. Lee, Y. Tak: Electrochemical activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂, *Electrochimica Acta*, **46**, 3015–3022 (2001), doi: 10.1016/S0013-4686(01)00527-8
- [61] R. Shiratsuchi, Y. Aikoh, G. Nogami: Pulsed Electroreduction of CO₂ on Copper Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, 3479–3482 (1993), doi: 10.1149/1.2221113
- [62] G. Nogami, H. Itagaki, R. Shiratsuchi: Pulsed Electroreduction of CO₂ on Copper Electrodes- II, *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, 1138–1142 (1994), doi: 10.1149/1.2054886
- [63] S. Ishimaru, R. Shiratsuchi, G. Nogami: Pulsed Electroreduction of CO₂ on Cu-Ag Alloy Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 1864 (2000), doi: 10.1149/1.1393448
- [64] R.M. Arán-Ais, F. Scholten, S. Kunze, R. Rizo, B. Roldan Cuenya: The role of in situ generated morphological motifs and Cu(I) species in C₂ product selectivity during CO₂ pulsed electroreduction, *Nature Energy*, **5**, 317–325 (2020), doi: 10.1038/s41560-020-0594-9
- [65] K.W. Kimura, K.E. Fritz, J. Kim, J. Suntivich, H.D. Abruña, T. Hanrath: Controlled Selectivity of CO₂ Reduction on Copper by Pulsing the Electrochemical Potential, *ChemSusChem*, **11**, 1781–1786 (2018), doi: 10.1002/cssc.201800318
- [66] C.S. Le Duff, M.J. Lawrence, P. Rodriguez: Role of the Adsorbed Oxygen Species in the Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Alcohols and Carbonyls on Copper Electrodes, *Angewandte Chemie*, **129**, 13099–13104 (2017), doi: 10.1002/ange.201706463
- [67] K.W. Kimura, R. Casebolt, J. Cimada da Silva, E. Kauffman, J. Kim, T.A. Dunbar, C.J. Pollack, J. Suntivich, T. Hanrath: Selective Electrochemical CO₂ Reduction during Pulsed Potential

- Stems from Dynamic Interface, *ACS Catalysis*, **10**, 8632–8639 (2020), doi: 10.1021/acscatal.0c02630
- [68] K. Yang, R. Kas, W.A. Smith: In Situ Infrared Spectroscopy Reveals Persistent Alkalinity near Electrode Surfaces during CO₂ Electroreduction, *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 15891–15900 (2019), doi: 10.1021/jacs.9b07000
- [69] S. Zhu, T. Li, W.-B. Cai, M. Shao: CO₂ Electrochemical Reduction As Probed through Infrared Spectroscopy, *ACS Energy Letters*, **4**, 682–689 (2019), doi: 10.1021/acsenergylett.8b02525
- [70] S. Liang, N. Altaf, L. Huang, Y. Gao, Q. Wang: Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction, *Journal of CO₂ Utilization*, **35**, 90–105 (2020), doi: 10.1016/j.jcou.2019.09.007
- [71] J. Larminie, A. Dicks: Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England (2003), 2. Auflage, doi: 10.1002/9781118878330
- [72] T. Burdyny, W.A. Smith: CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions, *Energy & Environmental Science*, **12**, 1442–1453 (2019), doi: 10.1039/C8EE03134G
- [73] Z. Duan, R. Sun: An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar, *Chemical Geology*, **193**, 257–271 (2003), doi: 10.1016/S0009-2541(02)00263-2
- [74] D.M. Weekes, D.A. Salvatore, A. Reyes, A. Huang, C.P. Berlinguette: Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell, *Accounts of Chemical Research*, **51**, 910–918 (2018), doi: 10.1021/acs.accounts.8b00010
- [75] T.N. Nguyen, C.-T. Dinh: Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction, *Chemical Society Reviews*, **49**, 7488–7504 (2020), doi: 10.1039/D0CS00230E
- [76] W.H. Lee, C. Lim, S.Y. Lee, K.H. Chae, C.H. Choi, U. Lee, B.K. Min, Y.J. Hwang, H.-S. Oh: Highly selective and stackable electrode design for gaseous CO₂ electroreduction to ethylene in a zero-gap configuration, *Nano Energy*, **84**, 105859 (2021), doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105859
- [77] F.P. García de Arquer, C.-T. Dinh, A. Ozden, J. Wicks, C. McCallum, A.R. Kirmani, D.-H. Nam, C. Gabardo, A. Seifitokaldani, X. Wang, *et al.*: CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻², *Science*, **367**, 661–666 (2020), doi: 10.1126/science.aay4217
- [78] T.T.H. Hoang, S. Ma, J.J. Gold, P.J.A. Kenis, A.A. Gewirth: Nanoporous Copper Films by Additive-Controlled Electrodeposition: CO₂ Reduction Catalysis, *ACS Catalysis*, **7**, 3313–3321 (2017), doi: 10.1021/acscatal.6b03613
- [79] Q. Chang, J.H. Lee, Y. Liu, Z. Xie, S. Hwang, N.S. Marinkovic, A.-H.A. Park, S. Kattel, J.G. Chen: Electrochemical CO₂ Reduction Reaction over Cu Nanoparticles with Tunable Activity and Selectivity Mediated by Functional Groups in Polymeric Binder, *JACS Au*, **2**, 214–222 (2022), doi: 10.1021/jacsau.1c00487
- [80] P. Gallo Stampino, L. Omati, C. Cristiani, G. Dotelli: Characterisation of Nanocarbon-Based Gas Diffusion Media by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Fuel Cells*, **10**, 270–277 (2010), doi: 10.1002/face.200900126
- [81] M. Jouny, W. Luc, F. Jiao: High-rate electroreduction of carbon monoxide to multi-carbon products, *Nature Catalysis*, **1**, 748–755 (2018), doi: 10.1038/s41929-018-0133-2
- [82] B.A.W. Mowbray, D.J. Dvorak, N. Taherimakhsoosi, C.P. Berlinguette: How Catalyst Dispersion Solvents Affect CO₂ Electrolyzer Gas Diffusion Electrodes, *Energy & Fuels*, **35**, 19178–19184 (2021), doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01731

- [83] N.S. Romero Cuellar, K. Wiesner-Fleischer, M. Fleischer, A. Rucki, O. Hinrichsen: Advantages of CO over CO₂ as reactant for electrochemical reduction to ethylene, ethanol and n-propanol on gas diffusion electrodes at high current densities, *Electrochimica Acta*, **307**, 164–175 (2019), doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.142
- [84] Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2011), 2. Auflage
- [85] A.J. Welch, A.Q. Fenwick, A. Böhme, H.-Y. Chen, I. Sullivan, X. Li, J.S. DuChene, C. Xiang, H.A. Atwater: Operando Local pH Measurement within Gas Diffusion Electrodes Performing Electrochemical Carbon Dioxide Reduction, *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 20896–20904 (2021), doi: 10.1021/acs.jpcc.1c06265
- [86] M.C.O. Monteiro, A. Mirabal, L. Jacobse, K. Doblhoff-Dier, S.C. Barton, M.T.M. Koper: Time-Resolved Local pH Measurements during CO₂ Reduction Using Scanning Electrochemical Microscopy: Buffering and Tip Effects, *JACS Au*, **1**, 1915–1924 (2021), doi: 10.1021/jacsau.1c00289
- [87] A. Peugeot, C.E. Creissen, M.W. Schreiber, M. Fontecave: Advancing the Anode Compartment for Energy Efficient CO₂ Reduction at Neutral pH, *ChemElectroChem*, **8**, 2726–2736 (2021), doi: 10.1002/celec.202100742
- [88] W. Tang, A.A. Peterson, A.S. Varela, Z.P. Jovanov, L. Bech, W.J. Durand, S. Dahl, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff: The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 76–81 (2012), doi: 10.1039/c1cp22700a
- [89] O.A. Baturina, Q. Lu, M.A. Padilla, Le Xin, W. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, F. Xu, A. Epshteyn; *et al.*: CO₂ Electroreduction to Hydrocarbons on Carbon-Supported Cu Nanoparticles, *ACS Catalysis*, **4**, 3682–3695 (2014), doi: 10.1021/cs500537y
- [90] S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P.J. Kenis: One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer, *Journal of Power Sources*, **301**, 219–228 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.124
- [91] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek, U. Kunz: Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes, *Journal of Membrane Science*, **500**, 225–235 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2015.11.022
- [92] Y. Lum, J.W. Ager: Sequential catalysis controls selectivity in electrochemical CO₂ reduction on Cu, *Energy & Environmental Science*, **11**, 2935–2944 (2018), doi: 10.1039/C8EE01501E
- [93] A. Engelbrecht: Ausgewählte Materialien und Methoden für die elektrochemische Reduktion von CO₂, Dissertation Uni Bayreuth, Shaker Verlag, Düren (2019)
- [94] H.E. Swanson, E. Tatge: Standard x-ray diffraction patterns, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **46**, 318 (1951), doi: 10.6028/jres.046.036
- [95] Z. Tang, E. Nishiwaki, K.E. Fritz, T. Hanrath, J. Suntivich: Cu(I) Reducibility Controls Ethylene vs Ethanol Selectivity on (100)-Textured Copper during Pulsed CO₂ Reduction, *ACS applied materials & interfaces*, **13**, 14050–14055 (2021), doi: 10.1021/acsami.0c17668
- [96] G.L. de Gregorio, T. Burdyny, A. Louidice, P. Iyengar, W.A. Smith, R. Buonsanti: Facet-Dependent Selectivity of Cu Catalysts in Electrochemical CO₂ Reduction at Commercially Viable Current Densities, *ACS Catalysis*, **10**, 4854–4862 (2020), doi: 10.1021/acscatal.0c00297
- [97] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi: Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution, *Journal of the Chemical*

- Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **85**, 2309 (1989), doi: 10.1039/f19898502309
- [98] D. Gao, I.T. McCrum, S. Deo, Y.-W. Choi, F. Scholten, W. Wan, J.G. Chen, M.J. Janik, B. Roldan Cuenya: Activity and Selectivity Control in CO₂ Electroreduction to Multicarbon Products over CuO_x Catalysts via Electrolyte Design, *ACS Catalysis*, **8**, 10012–10020 (2018), doi: 10.1021/acscatal.8b02587
- [99] R. Kas, R. Kortlever, H. Yilmaz, M.T.M. Koper, G. Mul: Manipulating the Hydrocarbon Selectivity of Copper Nanoparticles in CO₂ Electroreduction by Process Conditions, *ChemElectroChem*, **2**, 354–358 (2015), doi: 10.1002/celec.201402373
- [100] W. Luc, B.H. Ko, S. Kattel, S. Li, D. Su, J.G. Chen, F. Jiao: SO₂-Induced Selectivity Change in CO₂ Electroreduction, *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 9902–9909 (2019), doi: 10.1021/jacs.9b03215
- [101] T. Möller, F. Scholten, T.N. Thanh, I. Sinev, J. Timoshenko, X. Wang, Z. Jovanov, M. Gli ech, B. Roldan Cuenya, A.S. Varela; *et al.*: Electrocatalytic CO₂ Reduction on CuO_x Nanocubes: Tracking the Evolution of Chemical State, Geometric Structure, and Catalytic Selectivity using Operando Spectroscopy, *Angewandte Chemie, International Edition*, **59**, 17974–17983 (2020), doi: 10.1002/anie.202007136
- [102] J. Seidler, J. Strugatchi, T. Gärtner, S.R. Waldvogel: Does electrifying organicsynthesis pay off? The energy efficiency of electro-organic conversions, *MRS Energy & Sustainability*, **7** (2020), doi: 10.1557/mre.2020.42
- [103] Z. Zhang, L. Melo, R.P. Jansonius, F. Habibzadeh, E.R. Grant, C.P. Berlinguette: pH Matters When Reducing CO₂ in an Electrochemical Flow Cell, *ACS Energy Letters*, **5**, 3101–3107 (2020), doi: 10.1021/acscenergylett.0c01606
- [104] D.A. Henckel, M.J. Counihan, H.E. Holmes, X. Chen, U.O. Nwabara, S. Verma, J. Rodríguez - López, P.J.A. Kenis, A.A. Gewirth: Potential Dependence of the Local pH in a CO₂ Reduction Electrolyzer, *ACS Catalysis*, **11**, 255–263 (2021), doi: 10.1021/acscatal.0c04297
- [105] F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper: Theoretical considerations on the electroreduction of CO to C₂ species on Cu(100) electrodes, *Angewandte Chemie, International Edition*, **52**, 7282–7285 (2013), doi: 10.1002/anie.201301470
- [106] J. Eigeldinger, H. Vogt: The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte, *Electrochimica Acta*, **45**, 4449–4456 (2000), doi: 10.1016/S0013-4686(00)00513-2
- [107] B.E. Bongenaar-Schlenter, L.J.J. Janssen, S.J.D. van Stralen, E. Barendrecht: The effect of the gas void distribution on the ohmic resistance during water electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **15**, 537–548 (1985), doi: 10.1007/BF01059295
- [108] Y. Jännsch, M. Hämmerle, J.J. Leung, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Gas evolution in electrochemical flow cell reactors induces resistance gradients with consequences for the positioning of the reference electrode, *RSC Advances*, **11**, 28189–28197 (2021), doi: 10.1039/d1ra05345k
- [109] Z. Xing, L. Hu, D.S. Ripatti, X. Hu, X. Feng: Enhancing carbon dioxide gas-diffusion electrolysis by creating a hydrophobic catalyst microenvironment, *Nature Communications*, **12**, 136 (2021), doi: 10.1038/s41467-020-20397-5
- [110] Z. Xing, X. Hu, X. Feng: Tuning the Microenvironment in Gas-Diffusion Electrodes Enables High-Rate CO₂ Electrolysis to Formate, *ACS Energy Letters*, **6**, 1694–1702 (2021), doi: 10.1021/acscenergylett.1c00612

- [111] J. Wu, F.G. Risalvato, P.P. Sharma, P.J. Pellechia, F.-S. Ke, X.-D. Zhou: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, F953-F957 (2013), doi: 10.1149/2.030309jes
- [112] V. Subotić, S. Futamura, G.F. Harrington, J. Matsuda, K. Natsukoshi, K. Sasaki: Towards understanding of oxygen electrode processes during solid oxide electrolysis operation to improve simultaneous fuel and oxygen generation, *Journal of Power Sources*, **492**, 229600 (2021), doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229600
- [113] R. Knibbe, M.L. Traulsen, A. Hauch, S.D. Ebbesen, M. Mogensen: Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities, *Journal of The Electrochemical Society*, **157**, B1209 (2010), doi: 10.1149/1.3447752
- [114] F. Scholten, K.-L.C. Nguyen, J.P. Bruce, M. Heyde, B. Roldan Cuenya: Identifying Structure - Selectivity Correlations in the Electrochemical Reduction of CO₂ : A Comparison of Well-Ordered Atomically Clean and Chemically Etched Copper Single-Crystal Surfaces, *Angewandte Chemie, International Edition*, **60**, 19169–19175 (2021), doi: 10.1002/anie.202103102
- [115] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser: Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 6978–6986 (2014), doi: 10.1021/ja500328k
- [116] H.M. Jeong, Y. Kwon, J.H. Won, Y. Lum, M.-J. Cheng, K.H. Kim, M. Head-Gordon, J.K. Kang: Atomic-Scale Spacing between Copper Facets for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *Advanced Energy Materials*, **10**, 1903423 (2020), doi: 10.1002/aenm.201903423
- [117] W. Fu, Z. Liu, T. Wang, J. Liang, S. Duan, L. Xie, J. Han, Q. Li: Promoting C₂₊ Production from Electrochemical CO₂ Reduction on Shape-Controlled Cuprous Oxide Nanocrystals with High-Index Facets, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 15223–15229 (2020), doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04873
- [118] H.S. Jeon, J. Timoshenko, C. Rettenmaier, A. Herzog, A. Yoon, S.W. Chee, S. Oener, U. Hejral, F.T. Haase, B. Roldan Cuenya: Selectivity Control of Cu Nanocrystals in a Gas-Fed Flow Cell through CO₂ Pulsed Electroreduction, *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 7578–7587 (2021), doi: 10.1021/jacs.1c03443
- [119] H. Li, P. Yu, R. Lei, F. Yang, P. Wen, X. Ma, G. Zeng, J. Guo, F.M. Toma, Y. Qiu; *et al.*: Facet-Selective Deposition of Ultrathin Al₂O₃ on Copper Nanocrystals for Highly Stable CO₂ Electroreduction to Ethylene, *Angewandte Chemie, International Edition*, **60**, 24838–24843 (2021), doi: 10.1002/anie.202109600
- [120] M. Rafiee, M.N. Mayer, B.T. Punchedewa, M.R. Mumau: Constant Potential and Constant Current Electrolysis: An Introduction and Comparison of Different Techniques for Organic Electrosynthesis, *The Journal of Organic Chemistry*, **86**, 15866–15874 (2021), doi: 10.1021/acs.joc.1c01391
- [121] C. Lee, B. Zhao, J.K. Lee, K.F. Fahy, K. Krause, A. Bazylak: Bubble Formation in the Electrolyte Triggers Voltage Instability in CO₂ Electrolyzers, *iScience*, **23**, 101094 (2020), doi: 10.1016/j.isci.2020.101094
- [122] K. Krause, C. Lee, J.K. Lee, K.F. Fahy, H.W. Shafaque, P.J. Kim, P. Shrestha, A. Bazylak: Unstable Cathode Potential in Alkaline Flow Cells for CO₂ Electroreduction Driven by Gas Evolution, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 5570–5579 (2021), doi: 10.1021/acssuschemeng.0c08993
- [123] C. Pascalau, T.B. Soeiro, N.H. van der Blij, P. Bauer: Electrical Energy Conversion for Low Temperature Electrolysis - Challenges and Future Trends, *2021 IEEE 19th International Power*

- Electronics and Motion Control Conference (PEMC)*, 25.04.2021 - 29.04.2021, Gliwice, Poland, 349–356 (25.04.2021 - 29.04.2021), doi: 10.1109/PEMC48073.2021.9432571
- [124] M.J. Assael, S. Botsios, K. Gialou, I.N. Metaxa: Thermal Conductivity of Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Borosilicate Crown Glass BK7, *International Journal of Thermophysics*, **26**, 1595–1605 (2005), doi: 10.1007/s10765-005-8106-5
- [125] Y. Xu, J.P. Edwards, S. Liu, R.K. Miao, J.E. Huang, C.M. Gabardo, C.P. O'Brien, J. Li, E.H. Sargent, D. Sinton: Self-Cleaning CO₂ Reduction Systems: Unsteady Electrochemical Forcing Enables Stability, *ACS Energy Letters*, **6**, 809–815 (2021), doi: 10.1021/acseenergylett.0c02401
- [126] J. Wang, T. Cheng, A.Q. Fenwick, T.N. Baroud, A. Rosas-Hernández, J.H. Ko, Q. Gan, W.A. Goddard, R.H. Grubbs: Selective CO₂ Electrochemical Reduction Enabled by a Tricomponent Copolymer Modifier on a Copper Surface, *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 2857–2865 (2021), doi: 10.1021/jacs.0c12478
- [127] X. Zhang, J. Li, Y.-Y. Li, Y. Jung, Y. Kuang, G. Zhu, Y. Liang, H. Dai: Selective and High Current CO₂ Electro-Reduction to Multicarbon Products in Near-Neutral KCl Electrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 3245–3255 (2021), doi: 10.1021/jacs.0c13427
- [128] F. Mugele, J. Heikenfeld: Electrowetting: Fundamental principles and practical applications, Wiley-VCH, Weinheim (2019)
- [129] M. Li, M.N. Idros, Y. Wu, T. Burdyny, S. Garg, X.S. Zhao, G. Wang, T.E. Rufford: The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 19369–19409 (2021), doi: 10.1039/D1TA03636J
- [130] Y. Jännsch, M. Hämmerle, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Contributions of Pulsed Operation Along with Proper Choice of the Substrate for Stabilizing the Catalyst Performance in Electrochemical Reduction of CO₂ Toward Ethylene in Gas Diffusion Electrode Based Flow Cell Reactors, *Energy Technology*, **10**, 2200046 (2022), doi: 10.1002/ente.202200046
- [131] S. Verma, X. Lu, S. Ma, R.I. Masel, P.J.A. Kenis: The effect of electrolyte composition on the electroreduction of CO₂ to CO on Ag based gas diffusion electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 7075–7084 (2016), doi: 10.1039/c5cp05665a
- [132] X. Li, F. Feng, K. Zhang, S. Ye, D.Y. Kwok, V. Birss: Wettability of Nafion and Nafion/Vulcan carbon composite films, *Langmuir*, **28**, 6698–6705 (2012), doi: 10.1021/la300388x
- [133] C.P. O'Brien, R.K. Miao, S. Liu, Y. Xu, G. Lee, A. Robb, J.E. Huang, K. Xie, K. Bertens, C.M. Gabardo; *et al.*: Single Pass CO₂ Conversion Exceeding 85% in the Electrosynthesis of Multicarbon Products via Local CO₂ Regeneration, *ACS Energy Letters*, **6**, 2952–2959 (2021), doi: 10.1021/acsenergylett.1c01122
- [134] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda: X-Ray Diffraction Crystallography, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011), doi: 10.1007/978-3-642-16635-8
- [135] C. Barrière, K. Piettre, V. Latour, O. Margeat, C.-O. Turrin, B. Chaudret, P. Fau: Ligand effects on the air stability of coppernanoparticles obtained from organometallic synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2279–2285 (2012), doi: 10.1039/C2JM14963J
- [136] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi: Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **02**, 154–160 (2012), doi: 10.4236/wjnse.2012.23020
- [137] S. Park, D.T. Wijaya, J. Na, C.W. Lee: Towards the Large-Scale Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *Catalysts*, **11**, 253 (2021), doi: 10.3390/catal11020253
- [138] P. Kurzweil: Brennstoffzellentechnik, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden (2016), doi: 10.1007/978-3-658-14935-2

- [139] M. Ramdin, B. de Mot, A.R.T. Morrison, T. Breugelmanns, L.J.P. van den Broeke, J.P.M. Trusler, R. Kortlever, W. de Jong, O.A. Moulton, P. Xiao; *et al.*: Electroreduction of CO₂/CO to C₂ Products: Process Modeling, Downstream Separation, System Integration, and Economic Analysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**, 17862–17880 (2021), doi: 10.1021/acs.iecr.1c03592
- [140] Statistisches Bundesamt (Destatis): Strompreise für Nicht-Haushalte: Deutschland, Halbjahre, Jahresverbrauchsklassen, Preisarten; 2022 (accessed on 7 März, 2022)
- [141] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, C. Baroi, A.M. Gaffney, F. Li: Recent Advances in Intensified Ethylene Production—A Review, *ACS Catalysis*, **9**, 8592–8621 (2019), doi: 10.1021/acscatal.9b02922
- [142] E. Worrell, D. Phylipsen, D. Einstein, N. Martin: Energy use and energy intensity of the U.S. chemical industry (2000), doi: 10.2172/773773
- [143] T. Ren, M. Patel, K. Blok: Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy*, **31**, 425–451 (2006), doi: 10.1016/j.energy.2005.04.001
- [144] J. Kintrop, M. Millaruelo, V. Trieu, A. Bulan, E.S. Mojica: Gas Diffusion Electrodes for Efficient Manufacturing of Chlorine and Other Chemicals, *The Electrochemical Society Interface*, **26**, 73–76 (2017), doi: 10.1149/2.F07172if
- [145] Y. Jännsch, J.J. Leung, M. Hämmerle, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Pulsed potential electrochemical CO₂ reduction for enhanced stability and catalyst reactivation of copper electrodes, *Electrochemistry Communications*, **121**, 106861 (2020), doi: 10.1016/j.elecom.2020.106861

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel

- [Y. Jännsch](#), J.J. Leung, M. Hämmerle, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Pulsed potential electrochemical CO₂ reduction for enhanced stability and catalyst reactivation of copper electrodes, *Electrochemistry Communications*, **121**, 106861 (2020), doi: 10.1016/j.elecom.2020.106861
- [Y. Jännsch](#), M. Hämmerle, J.J. Leung, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Gas evolution in electrochemical flow cell reactors induces resistance gradients with consequences for the positioning of the reference electrode, *RSC Adv.*, **11**, 28189–28197 (2021), doi: 10.1039/d1ra05345k
- [Y. Jännsch](#), M. Hämmerle, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Contributions of Pulsed Operation Along with Proper Choice of the Substrate for Stabilizing the Catalyst Performance in Electrochemical Reduction of CO₂ Toward Ethylene in Gas Diffusion Electrode Based Flow Cell Reactors, *Energy Technology*, **10**, 2200046 (2022), doi: 10.1002/ente.202200046

Tagungsbeiträge

- [Y. Jännsch](#), M. Hämmerle, R. Moos: Electrochemical CO₂ Reduction to Ethylene via a CuO Nanocatalyst with Focus on Long-term Stability and Scalability, *International Conference on Electrocatalysis for Renewable Energy*, 29. - 31.03., Digital (2021)
- [Y. Jännsch](#), M. Hämmerle, E. Simon, M. Fleischer, R. Moos: Optimizing a Gas Diffusion Electrode for Stable CO₂RR to Ethylene, *32nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 19. - 22.06., Stockholm, Schweden (2022)

Urheberrechtshinweise

Ein Teil der in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen bzw. Bildausschnitte wurden bereits in begutachteten Zeitschriften veröffentlicht. Alle betroffenen Veröffentlichungen wurden unter der Open-Access Lizenz CC-BY publiziert. Untenstehend werden die entsprechenden Abbildungen und die zugehörigen Publikationen gelistet.

Abbildung 2.5, 2.6, 6.4, 6.5 und 6.6 aus [145]

Abbildung 7.3 aus [108]

Abbildung 8.12, 8.16, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9, 9.10 und 9.11 aus [130].

Danksagung

Im Laufe der Zeit, in der ich diese Arbeit produziert habe, habe ich von vielen Seiten Unterstützung erhalten. Ohne diese Unterstützung wäre die Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich im Folgenden herzlich bedanken.

Großer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien auf dem spannenden Thema der CO₂-Reduktion zu absolvieren. Vielen Dank für ein sehr angenehmes Betreuungsverhältnis, bei dem die Waage zwischen Freiraum und Wegweisung immer gestimmt hat. Danke auch für das große Vertrauen mir gegenüber, welches mir erlaubte, das Projekt in großen Teilen selbst zu gestalten.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. habil. Maximilian Fleischer. Als hilfsbereiter Projektpartner hat er immer wieder Anstöße in die richtige Richtung geben können. Zudem hat er sich bereit erklärt, als Zweitgutachter für diese Arbeit zur Verfügung zu stehen.

Besonderer Dank gilt meinem Gruppenleiter Dr. Martin Hämmerle. Durch sein Engagement und seine herausragende Fachkompetenz im Bereich der Elektrochemie hat er diese Arbeit maßgeblich mitgeprägt. Zudem bin ich dankbar für die vielen fachlichen Gespräche, welche sowohl für das Projekt als auch für meine eigene Fachkompetenz zweifelsohne prägend waren.

Danke sagen möchte ich gegenüber meinen Projektpartnern der Siemens Energy AG für die gute Zusammenarbeit. Ihr fachlicher Beitrag in Ergebnisbesprechungen wäre durch nichts zu ersetzen gewesen. Ich bedanke mich bei: Dr. Jane Leung, Dr. Erhard Margori, Dr. Elfriede Simon, Dr. Kerstin Wiesner-Fleischer und Prof. Dr. habil. Maximilian Fleischer.

Herzlich bedanke ich mich bei allen Menschen, die Messungen für mich durchgeführt oder mir bei ebendiesen beigestanden haben. Speziell zu erwähnen sind Angelika Mergner und Nicole Hall für die Messungen am REM, Daniel Dickes, M. Sc für die Hilfe bei der Durchführung von XRD-Messungen und Hendrik Hoffmann, M. Sc. für die Möglichkeit zur Messung von Kontaktwinkeln. Zudem möchte ich mich an dieser Stelle bei den Studenten bedanken, die mich im Zuge ihrer studentischen Arbeit oder einer HiWi-Tätigkeit unterstützt haben.

Ich bedanke mich bei Dr.-Ing. Andreas Engelbrecht, der mir als mein Vorgänger am Lehrstuhl ein spannendes Thema in einer angenehmen Ausgangssituation hinterlassen hat, und vor allem in der Anfangszeit immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte.

Dem gesamten Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, im Speziellen meinen Mit-Doktoranden, möchte ich ebenfalls großen Dank aussprechen. Ich habe mich am Lehrstuhl immer gut aufgehoben gefühlt. Der freundschaftliche und hilfsbereite Umgang miteinander wird mir stets in guter Erinnerung bleiben. Speziell bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Tobias Nazarenus, der mich in meiner Masterarbeit betreut und damit meinen Weg an den Lehrstuhl geebnet hat und mir darüber hinaus als Freund und Unterstützer erhalten geblieben ist.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Zum einen danke ich meinen ehemaligen Kommilitonen Daniel Keim, M. Sc., Felix Wenzel, M. Sc. und Thomas Tran, M. Sc., a.k.a. den *Dudes*. Die gemeinsamen *Dudes-Dienstage* haben die Erinnerung an das gemeinsame Studium bewahrt und immer eine willkommene Abwechslung in die Arbeitswoche gebracht. Zum anderen bin ich meiner Familie gegenüber sehr dankbar, für ihre andauernde Unterstützung, sowohl während des Studiums als auch während der Promotion. Danke dafür, dass ich mich nie um etwas anderes als mein Studium sorgen musste, das ist keinesfalls selbstverständlich. Und zuletzt: Danke Laura, dass du so geduldig mit mir und meiner Promotion warst, dir in schwierigen Zeiten all meine Klagen angehört und in guten Zeiten mein Fachgeschwätz ertragen hast. Du hast mir durchweg den Rücken freigehalten und damit auch einen unschätzbaren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Diese Arbeit ist im Rahmen eines von der Bayerischen Forschungsförderung geförderten Projektes entstanden. Für das entgegengebrachte Vertrauen und die finanzielle Förderung bedanke ich mich.